

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 861**

51 Int. Cl.:

C01B 39/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2014 PCT/US2014/031209**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15020699**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2014 E 14720857 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3030522**

54 Título: **Preparación de tamices moleculares tipo CHA de alto contenido de sílice que utilizan una plantilla mixta**

30 Prioridad:

09.08.2013 US 201313963914

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

12.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DAVIS, TRACY MARGARET

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 759 861 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

Preparación de tamices moleculares tipo CHA de alto contenido de sílice que utilizan una plantilla mixta

5 Campo técnico

Esta descripción se refiere en general a un método para preparar tamices moleculares tipo CHA de alto contenido de sílice utilizando un agente que dirige la estructura de catión de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio en conjunto con un catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio.

10

Antecedentes

Los tamices moleculares son una clase comercialmente importante de materiales cristalinos. Tienen estructuras cristalinas distintas con estructuras de poro ordenadas que se demuestran mediante distintos patrones de difracción de rayos X. La estructura cristalina define cavidades y poros que son característicos de las diferentes especies.

15

Se conocen tamices moleculares identificados por la International Zeolite Associate (IZA) que tiene el código de estructura CHA. Estos materiales se caracterizan por tener sistemas tridimensionales de poro/canal de anillo de 8 miembros (8MR) que contienen dobles seis anillos (D6R) y jaulas. Los tamices moleculares de tipo CHA, especialmente los tamices moleculares de tipo CHA con alto contenido de sílice que tienen una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) de al menos 10, se emplean en una variedad de aplicaciones comerciales, como en catálisis de metanol a olefinas y en reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno (NO_x).

20

La patente US No. 4,544,538 divulga un tamiz molecular de tipo CHA designado SSZ-13, que se prepara en presencia de un catión N-alquil-3-quinuclidinol, un catión N,N,N-trialquil-1-adamantamonio y/o un catión N,N,N-trialquil-2-exoaminonorbornano como el agente director de estructura (SDA). De acuerdo con esta patente, SSZ-13 típicamente tiene una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 8 a 50.

25

Un tamiz molecular cristalino todo-sílice que tiene el tipo de estructura de CHA ha sido sintetizada hidrotérmicamente utilizando un catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio como agente director de estructura, pero la síntesis requiere la presencia de ácido fluorhídrico concentrado. Ver M-J. Diaz-Cabañas et al., "Synthesis and Structure of Pure SiO_2 Chabazite: the SiO_2 Polymorph with the Lowest Framework Density", Chem. Commun. 1998, 1881-1882.

30

La patente US No. 6,709,644 divulga un tamiz molecular de tipo CHA designado SSZ-62 y que tiene un tamaño de los cristallitos de 0.5 micras o menos. Se informa que SSZ-62 tiene una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 10 o mayor. La síntesis se efectúa en un medio de hidróxido en presencia de un catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio como agente director de estructura.

35

La Patente de los Estados Unidos No. 7,148,172 divulga un aluminosilicato de tipo CHA que tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ superior a 100 (por ejemplo, de 150 a 2000) que se sintetiza en presencia de iones fluoruro. Los agentes de dirección de estructura empleados incluyen N-alquil-3-quinuclidinol, cationes de N,N,N-trialquil-1-adamantamonio y N,N,N-trialquil-exoaminonorbornano.

40

La Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos No. 2007/0286798 divulga la preparación de tamices moleculares tipo CHA utilizando diversos SDA, incluyendo un catión N,N,N-trimetil-2-adamantamonio.

45

Sin embargo, estos SDA son complejos y costosos, lo que hace que la síntesis de tamices moleculares de tipo CHA utilizando estos SDA complejo y costoso. Este coste puede limitar la utilidad de los tamices moleculares de tipo CHA en procesos comerciales. Por lo tanto, sería deseable encontrar una manera de reducir o eliminar el uso de estos costosos SDA en la síntesis de tamices moleculares de tipo CHA de alto contenido en sílice.

50

US 2005/154244 A1 divulga un material cristalino sustancialmente libre de fósforo de marco y que comprende un tamiz molecular tipo marco CHA con fallas de apilamiento o al menos una fase intercrecida de un tamiz molecular tipo de estructura de CHA y un tamiz molecular tipo marco AEI, en el que dicho material, en su forma calcinada, anhidra, tiene una composición que implica la relación molar: $(n)\text{X}_2\text{O}_3:\text{YO}_2$, en donde X es un elemento trivalente; Y es un elemento tetravalente; y n es de 0 a aproximadamente 0.5.

55

US 2013/059723 A1 divulga un procedimiento para la preparación de un material zeolítico que tiene una estructura que comprende YO_2 y que comprende opcionalmente X_2O_3 , que comprende preferiblemente YO_2 y X_2O_3 , en el que dicho procedimiento comprende las etapas de (1) proporcionar una mezcla que comprende uno o más compuestos de amonio de los cuales el catión de amonio tiene la fórmula (I): $[\text{R}^1\text{R}^2\text{NR}^3\text{R}^4]^+$, y que comprende además una o más fuentes para YO_2 y una o más fuentes para X_2O_3 ; (2) cristalizar la mezcla proporcionada en (1); en donde Y es un elemento tetravalente, y X es un elemento trivalente, y en donde en la fórmula (I) R^1 y R^2 son independientemente uno del otro metilo derivado o no derivado, y R^3 y R^4 son independientemente uno del otro alquilo ($\text{C}_3\text{-C}_5$) derivado o no derivado, y en el que la relación molar de catión amonio que tiene la fórmula (I) a y en la mezcla proporcionada en la etapa (1) y se cristalizó en la etapa (2) es igual o mayor que 0.25.

60

65

Se ha encontrado ahora que los tamices moleculares de tipo CHA se pueden preparar utilizando una estructura catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio como un sustituto parcial de estos SDA complejos y costosos.

5 Resumen

En un aspecto, se proporciona un método para preparar un tamiz molecular de tipo CHA que tiene una relación molar de al menos 10 de (1) al menos un óxido de al menos un elemento tetravalente a (2) uno o más óxidos seleccionado del grupo que consiste en óxidos de elementos trivalentes, elementos pentavalentes y mezclas de los mismos, el método comprende:

(a) formar una mezcla de reacción acuosa que comprende una composición, en términos de relaciones molares, como sigue:

YO_2/W_2O_n	≥ 10
M/YO_2	0.05 a 1.0
OH/YO_2	0.1 a 1.0
Q/YO_2	0.02 a 0.2
A/YO_2	0.02 a 0.2
H_2O/YO_2	5 a 70

15 en el que (1) Y es Si; (2) W es Al; (3) la variable estequiométrica n es igual al estado de valencia de la variable de composición W (por ejemplo, cuando W es trivalente, n = 3; cuando W es pentavalente, n = 5); (4) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (5) Q es un catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio; y (6) A es un catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio; y

20 (b) mantener la mezcla de reacción en condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

25 Debe observarse que la frase "relación molar de al menos 10" incluye el caso en el que no hay óxido (2), es decir, la relación molar de óxido de (1) a óxido (2) es infinito. En ese caso, el tamiz molecular está compuesto esencialmente por todo el óxido de uno o más elementos tetravalentes.

También se proporciona un tamiz molecular de tipo CHA que tiene una composición, tal como se sintetiza y en su estado anhidro, en términos de relaciones molares, como sigue:

30

YO_2/W_2O_n	≥ 10
$(Q + A)/YO_2$	0.02 a 0.08
M/YO_2	0 a 0.30

35 en la que (1) Y es Si; (2) W es Al; (3) n es igual al estado de valencia de W; (4) Q es un catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio, y $Q > 0$; (5) A es un catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio, y $A > 0$; y (6) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica.

Breve descripción de los dibujos

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

La figura 2 es un patrón XRD en polvo del tamiz molecular preparado en el Ejemplo 9.

40 La figura 3 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del producto del Ejemplo 1.

Descripción detallada

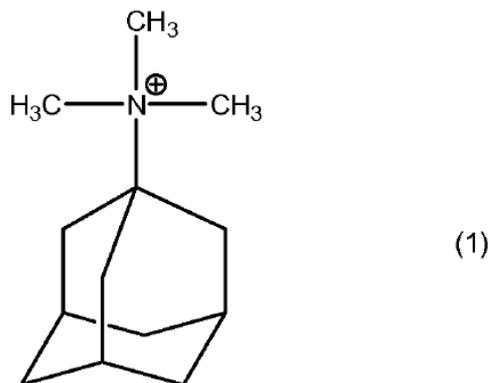
Introducción

45

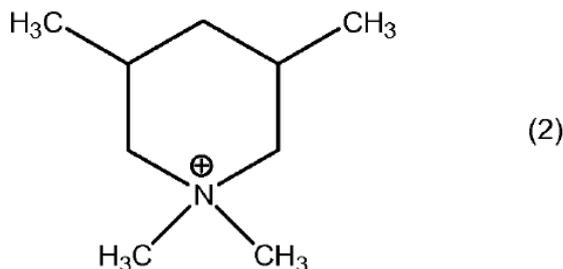
Los términos siguientes se utilizarán en toda la especificación y tendrán los siguientes significados a menos que se indique lo contrario.

5 El término "tabla periódica" se refiere a la versión de la Tabla Periódica de la IUPAC de los elementos de fecha 22 de junio de 2007, y el esquema de numeración para los grupos de la tabla de periódica es como se describe en Chem. Ing. Noticias 63(5), 26-27 (1985).

10 En la preparación de tamices moleculares de tipo CHA, un agente director de estructura de catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio se utiliza en conjunto con un agente de dirección de estructura de catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio. Los SDA están representados por las estructuras (1) y (2), respectivamente:



15 catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio



catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio

20 Los cationes SDA están asociados con aniones que puede ser cualquier anión que no es perjudicial para la formación del tamiz molecular. Los aniones representativos incluyen los del Grupo 17 de la Tabla Periódica (por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro), hidróxido, acetato, sulfato, tetrafluoroborato, carboxilato y similares.

25 Mezcla de reacción

En general, el tamiz molecular de tipo CHA se prepara mediante: (a) preparar una mezcla de reacción que contiene (1) al menos una fuente de un óxido de al menos un elemento tetravalente; (2) opcionalmente, una o más fuentes de uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en óxidos de elementos trivalentes, elementos pentavalentes y mezclas de los mismos; (3) al menos una fuente de un elemento seleccionado de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; (5) un catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio; (6) un catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio; y (7) agua; y (b) mantener la mezcla de reacción en condiciones suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

35 Cuando el tamiz molecular formado es un tamiz molecular intermedio, el proceso incluye una etapa adicional de sintetizar un tamiz molecular objetivo mediante técnicas de post-síntesis, tales como técnicas de sustitución de red de heteroátomos y lixiviación ácida.

La composición de la mezcla de reacción del que se forma el tamiz molecular, en términos de relaciones molares, se identifica en la Tabla 1 a continuación:

40

Tabla 1

Componentes	Amplitud	Ejemplos
YO ₂ /W ₂ O _n	≥ 10	20 a 40
M/YO ₂	0.05 a 1.0	0.1 a 0.6
OH/YO ₂	0.1 a 1.0	0.2 a 0.8
Q/YO ₂	0.02 a 0.2	0.02 a 0.15
A/YO ₂	0.02 a 0.2	0.05 a 0.15
H ₂ O/YO ₂	5 a 70	15 a 30

- 5 en la que (1) Y se selecciona del grupo que consiste de elementos tetravalentes de los Grupos 4-14 de la Tabla Periódica y sus mezclas; (2) W se selecciona del grupo que consiste en elementos trivalentes y pentavalentes de los Grupos 3-13 de la Tabla Periódica, y mezclas de los mismos; (3) n es igual al estado de valencia de W; (4) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (5) Q es un catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio; y (6) A es un catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio.
- 10 El uso de un agente director de estructura de cationes de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (A) en la mezcla de reacción permite una reducción en la cantidad de agente de dirección de estructura de cationes de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (Q) usado en la mezcla de reacción, lo que resulta en un ahorro significativo de costes. Típicamente, la relación molar A:Q de la mezcla de reacción es 0.5:1 y superior, por ejemplo, de 1:1 a 10:1, de 1:1 a 7:1, o de 1:1 a 5:1.
- 15 En realizaciones, la relación en moles de (Q + A)/SiO₂ de la mezcla de reacción es inferior a 0.25, por ejemplo, de 0.10 a menos de 0.25, de 0.12 a menos de 0.25, de 0.14 a menos de 0.25, de 0.10 a 0.21, de 0.12 a 0.21, o de 0.14 a 0.21.
- 20 En una sub-realización, la composición de la mezcla de reacción del que se forma el tamiz molecular de tipo CHA, en términos de relaciones molares, se identifica en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Componentes	Amplitud	Ejemplos
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	≥ 10	20 a 40
M/SiO ₂	0.05 a 1.0	0.1 a 0.6
OH/SiO ₂	0.1 a 1.0	0.2 a 0.8
Q/SiO ₂	0.02 a 0.2	0.02 a 0.15
A/SiO ₂	0.02 a 0.2	0.05 a 0.15
H ₂ O/SiO ₂	5 a 70	15 a 30

- 25 en la que (1) M se selecciona del grupo que consiste en de elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (2) Q es un catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio; y (3) A es un catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio.
- 30 Como se señaló anteriormente, para cada forma de realización descrita en el presente documento, Y se selecciona del grupo que consiste en elementos tetravalentes de los Grupos 4-14 de la Tabla Periódica. Y es silicio (Si). Las fuentes de elementos seleccionados para la composición Y variable incluyen óxidos, hidróxidos, acetatos, oxalatos, sales de amonio y sulfatos de los elementos seleccionados para Y y W. En una sub-realización, cada fuente del elemento(s) seleccionado para la variable Y de composición es un óxido.
- 35 Las fuentes útiles en el presente documento para Si incluyen sílice de pirólisis, silicatos precipitados, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, ortosilicatos de tetra alquilo (por ejemplo, ortosilicatos de tetraetilo), e hidróxidos de sílice. Los ejemplos de fuentes de sílice útiles para fabricar formas con alto contenido de sílice del tamiz molecular CHA

incluyen sílice pirógena (por ejemplo, CAB-O-SIL® M-5, Cabot Corporation) y sílice hidratada (por ejemplo, HI-SIL™ 233, PPG Industries) y mezclas de los mismos. También son útiles las sílices coloidales donde el contenido sólido es 30-40% en peso de SiO₂, y estos materiales pueden estabilizarse con pequeñas cantidades de cationes de sodio o amonio. Además, los soles coloidales donde el aluminio se dispersa en el sol de sílice se pueden usar para proporcionar una relación instantánea de SiO₂/Al₂O₃ que se desea.

Para cada forma de realización descrita en el presente documento, W se selecciona del grupo que consiste en elementos trivalentes y pentavalentes de los Grupos 3-13 de la Tabla Periódica. W es aluminio (Al). Las fuentes de elementos seleccionados para la composición W variable incluyen óxidos, hidróxidos, acetatos, oxalatos, sales de amonio y sulfatos del elemento(s) seleccionado para W.

Las fuentes típicas de óxido de aluminio incluyen aluminatos, alúmina, y compuestos de aluminio tales como AlCl₃, Al₂(SO₄)₃, Al(OH)₃, arcillas de caolín, y otras zeolitas. Un ejemplo de la fuente de óxido de aluminio es la zeolita LZ-210 (un tipo de zeolita Y).

Como se ha descrito anteriormente en este documento, para cada forma de realización descrita en el presente documento, la mezcla de reacción puede formarse utilizando al menos una fuente de un elemento seleccionado de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica (denominado en este documento como M). En una sub-realización, la mezcla de reacción se forma utilizando una fuente de sodio (Na). Cualquier compuesto que contenga M que no sea perjudicial para el proceso de cristalización es adecuado. Las fuentes para tales elementos del Grupo 1 y 2 incluyen óxidos, hidróxidos, nitratos, sulfatos, haluros, oxalatos, citratos y acetatos de los mismos.

Para cada forma de realización descrita en el presente documento, la mezcla de reacción de tamiz molecular pueden ser suministrados por más de una fuente. Además, una o más fuentes pueden proporcionar dos o más componentes de reacción.

La mezcla de reacción se puede preparar ya sea por lotes o de forma continua. El tamaño del cristal, la morfología y el tiempo de cristalización del tamiz molecular descrito en el presente documento pueden variar con la naturaleza de la mezcla de reacción y las condiciones de cristalización.

Cristalización y tratamiento post-síntesis

En la práctica, el tamiz molecular de tipo CHA se prepara al: (a) preparar una mezcla de reacción como se describió en el presente documento anteriormente; y (b) mantener la mezcla de reacción en condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura elevada hasta que se forma el tamiz molecular. La cristalización hidrotérmica generalmente se lleva a cabo bajo presión, y generalmente en un autoclave para que la mezcla de reacción esté sujeta a presión autógena, a una temperatura entre 125°C y 200°C.

La mezcla de reacción se puede someter a agitación suave o agitación durante la etapa de cristalización. Un experto en la materia entenderá que los tamices moleculares descritos en este documento pueden contener impurezas, tales como materiales amorfos y/u otras impurezas (por ejemplo, hidrocarburos orgánicos).

Durante la etapa de cristalización hidrotérmica, los cristales de tamiz molecular se puede permitir para nuclear espontáneamente de la mezcla de reacción. El uso de cristales del tamiz molecular como material de semilla puede ser ventajoso para disminuir el tiempo necesario para que ocurra la cristalización completa. Además, la siembra puede conducir a una mayor pureza del producto obtenido al promover la nucleación y/o la formación del tamiz molecular sobre cualquier fase no deseada. Cuando se usan como semillas, los cristales de semillas se agregan en una cantidad de 1-10% en peso, basado en el peso de YO₂ usado en la mezcla de reacción.

Una vez que se han formado los cristales de tamiz molecular, el producto sólido se separa de la mezcla de reacción mediante técnicas de separación mecánica estándar tales como filtración. Los cristales se lavan con agua y luego se secan para obtener los cristales de tamiz molecular sintetizados. La etapa de secado se puede realizar a presión atmosférica o bajo vacío.

El tamiz molecular tipo CHA se puede utilizar tal como se sintetiza, pero típicamente será tratada térmicamente (calcínada). El término "sintetizado" se refiere al tamiz molecular en su forma después de la cristalización, antes de la eliminación del material orgánico. El material orgánico puede eliminarse mediante tratamiento térmico (por ejemplo, calcinación), preferiblemente en una atmósfera oxidativa (por ejemplo, aire, gas con una presión parcial de oxígeno superior a 0 kPa) a una temperatura fácilmente determinable por un experto en la materia suficiente para eliminar lo orgánico del tamiz molecular. El material orgánico también se puede eliminar mediante técnicas de fotólisis (por ejemplo, exponiendo el producto de tamiz molecular que contiene SDA a la luz o radiación electromagnética que tiene una longitud de onda más corta que la luz visible en condiciones suficientes para eliminar selectivamente el compuesto orgánico del tamiz molecular) como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 6.960.327.

El tamiz molecular tipo CHA posteriormente se puede calcinar en vapor, aire o gas inerte a temperaturas que van desde 200°C a 800°C durante períodos de tiempo que van desde 1 a 48 horas, o más. Por lo general, es deseable eliminar el catión extramarco (por ejemplo, Na⁺) mediante intercambio iónico u otro método conocido y reemplazarlo con hidrógeno, amonio o cualquier ion metálico deseado.

5 Caracterización del tamiz molecular.

Los tamices moleculares de tipo CHA preparados según el proceso descrito en la presente memoria tienen una composición, tal como se sintetiza y en su estado anhidro, en términos de relaciones molares, como se describe en la Tabla 3:

Tabla 3

Componentes	Amplitud	Ejemplos
YO ₂ /W ₂ O _n	≥ 10	20 a 40
(Q + A)/YO ₂	0.02 a 0.08	0.02 a 0.08
M/YO ₂	0 a 0.30	0 a 0.30

15 en la que (1) Y se selecciona del grupo que consiste en elementos tetravalentes de los Grupos 4-14 de la Tabla Periódica, y mezclas de los mismos; (2) W se selecciona del grupo que consiste en elementos trivalentes y pentavalentes de los Grupos 3-13 de la Tabla Periódica, y mezclas de los mismos; (3) n es igual al estado de valencia de W; (4) Q es un catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio, y Q > 0; (5) A es un catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio, y A > 0; y (6) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica.

20 En una sub-realización, los tamices moleculares de tipo CHA preparó de acuerdo con el procedimiento divulgado en el presente documento tienen una composición, tal como se sintetiza, en términos de relaciones molares, como se describe en la Tabla 4:

Tabla 4

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20 a 40
(Q + A)/SiO ₂	0.02 a 0.08
M/SiO ₂	0 a 0.30

25 en la que (1) Q es un catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio y Q > 0; (2) A es un catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio, y A > 0; y (3) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica.

30 El tipo CHA preparados de acuerdo con el proceso descrito en el presente documento están sustancialmente libres de impurezas, tales como materiales de tipo marco AEI. La presencia de estas impurezas se puede determinar y cuantificar mediante el análisis del patrón de difracción de rayos X en polvo de una muestra.

35 Las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 5 son representativos de tamices moleculares de tipo CHA como sintetizados-hechos de acuerdo con el método descrito en el presente documento. Las variaciones menores en el patrón de difracción pueden ser el resultado de variaciones en las proporciones molares de las especies marco de la muestra particular debido a cambios en las constantes de la red. Además, los cristales suficientemente pequeños afectarán la forma y la intensidad de los picos, lo que conducirá a un aumento significativo del pico. Las variaciones menores en el patrón de difracción también pueden resultar de variaciones en el compuesto orgánico utilizado en la preparación y de variaciones en la relación molar Y/W de muestra a muestra. La calcinación también puede causar cambios menores en el patrón de XRD. A pesar de estas perturbaciones menores, la estructura básica de la red cristalina permanece sin cambios.

45 Tabla 5

Picos Característicos para tamices moleculares tipo CHA Sintetizados con As		
2-Theta ^(a)	Separación d, nm	Intensidad Relativa ^(b)

9.53	0.927	S-VS
14.00	0.632	W
16.17	0.548	VS
17.76	0.499	M
20.83	0.426	VS
24.99	0.356	M
26.24	0.339	W
(a) ± 0.20		
(b) Los patrones de XRD en polvo proporcionados se basan en una escala de intensidad relativa en la que a la línea más fuerte en el patrón de rayos X se le asigna un valor de 100: W = débil (> 0 a < 20); M = medio (entre 20 y 40); S = fuerte (entre 40 y 60); VS = muy fuerte (> 60 a ≤ 100).		

Las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 6 son representativos de tamices moleculares de tipo CHA calcinados hechos de acuerdo con el método descrito en el presente documento.

5

Tabla 6

Picos Característicos para Tamices Moleculares tipo CHA Calcinados		
2-Theta ^(a)	Separación d, nm	Intensidad Relativa ^(b)
9.56	0.924	VS
12.00	0.681	M
16.17	0.548	W-M
17.91	0.495	W-M
20.82	0.426	S-VS
25.17	0.354	W-M
30.98	0.288	M
(a) ± 0.20		
(b) Los patrones de XRD en polvo proporcionados se basan en una escala de intensidad relativa en la que a la línea más fuerte en el patrón de rayos X se le asigna un valor de 100: W = débil (> 0 a ≤ 20); M = medio (entre 20 y 40); S = fuerte (entre 40 y 60); VS = muy fuerte (> 60 a ≤ 100).		

Los patrones de difracción de rayos X presentados en este documento se recogieron por técnicas estándar. La radiación era $\text{CuK}\alpha$ radiación. Las alturas de los picos y las posiciones, en función de 2θ donde 0 es el ángulo de Bragg, se leyeron a partir de las intensidades relativas de los picos, y d , se puede calcular el espacio interplanar correspondiente a las líneas registradas.

10

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustrativos están destinados a ser no limitativos.

15

Ejemplos 1-12

Los tamices moleculares se sintetizaron mediante la preparación de las composiciones de gel (es decir, mezclas de reacción) que tienen las composiciones, en términos de relaciones molares, que se muestra en la Tabla 7 a continuación. La fuente de óxido de silicio era silicato de sodio o sílice hidratada Hi-Sil™ 233 (PPG Industries, Inc.). La fuente de óxido de aluminio era zeolita LZ-210 (Union Carbide Corp.) o hidróxido de aluminio F-2000 (Reheis, Inc.). El gel resultante se colocó en un autoclave Parr y se calentó en un horno a 140°C . El autoclave se volcó a 43 rpm durante 7 días. Luego se retiró el autoclave y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Los sólidos se recuperaron luego por filtración y se lavaron a fondo con agua desionizada.

20

Tabla 7

Ej. No.	Reactivos	SAR	H ₂ O/SiO ₂	Na/SiO ₂	A/SiO ₂	Q/SiO ₂	Semillas CHA (% en peso)	Producto	Producto SAR	V _{micro} (cm ³ /g)
1	silicato de Na/LZ-210	36	18.8	0.53	0.105	0.105	0	CHA		
2	silicato de Na/LZ-210	36	22.1	0.53	0.14	0.07	0	CHA		
3	silicato de Na/LZ-210	36	24.9	0.53	0.17	0.04	0	CHA	27	0.30
4	silicato de Na/LZ-210	36	14.6	0.53	0.07	0.07	0	CHA		
5	silicato de Na/LZ-210	36	16.8	0.53	0.093	0.047	0	CHA		
6	silicato de Na/LZ-210	36	18.7	0.53	0.113	0.027	0	CHA	27	
7	silicato de Na/LZ-210	36	21.6	0.53	0.14	0.03	0	CHA		
8	silicato de Na/LZ-210	36	21.5	0.53	0.14	0.02	0	CHA		
9	silicato de Na/LZ-210	36	21.4	0.53	0.14	0.01	0	AEI/CHA		
10	silicato de Na/LZ-210	36	21	0.53	0.14	0	0	AEI		
11	Sílice hidratado/ Al (OH) ₃	35	23.0	0.15	0.07	0.07	3	CHA		
12	Sílice hidratado/ (OH) ₃	35	23.0	0.53	0.14	0.04	3	CHA		

Q = catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio
A = catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio

- 5 Todos los productos de sintetizados se analizaron por difracción de rayos X. La figura 1 es el patrón XRD en polvo del producto preparado en el Ejemplo 1 que muestra el patrón típico de los materiales de tipo marco CHA de fase pura. La figura 2 es el patrón de XRD en polvo del producto preparado en el Ejemplo 9 que demuestra que el producto es una mezcla de tipos de estructura CHA y AEI. La figura 3 muestra la imagen SEM del producto del Ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un tamiz molecular de tipo CHA que tiene una relación molar de al menos 10 de (1) al menos un óxido de al menos un elemento tetravalente a (2) uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en óxidos de elementos trivalentes, elementos pentavalentes y mezclas de los mismos, el método comprende:

(a) formar una mezcla de reacción acuosa que comprende una composición, en términos de relaciones molares, como sigue:

YO_2/W_2O_n	≥ 10
M/YO_2	0.05 a 1.0
OH/YO_2	0.1 a 1.0
Q/YO_2	0.02 a 0.2
A/YO_2	0.02 a 0.2
H_2O/YO_2	5 a 70

en el que:

(1) Y es Si;

(2) W es Al;

(3) n es igual al estado de valencia de W;

(4) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica;

(5) Q es un catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio; y

(6) A es un catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio; y

(b) mantener la mezcla de reacción en condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

2. El método de la reivindicación 1, en donde la relación molar A: Q es de 1:1 a 10:1.

3. El método de la reivindicación 1, en el que la relación molar A: Q es de 1:1 a 7:1.

4. El método de la reivindicación 1, en el que la relación molar $(Q + A)/SiO_2$ es inferior a 0.25.

5. El método de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, como sigue:

YO_2/W_2O_n	20 a 40
M/YO_2	0.1 a 0.6
OH/YO_2	0.2 a 0.8
Q/YO_2	0.02 a 0.15
A/YO_2	0.05 a 0.15
H_2O/YO_2	15 a 30.

6. El método de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular tiene, en su forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X sustancialmente como sigue:

2-Theta	Separación d, nm	Intensidad Relativa
9.56 ± 0.20	0.924	VS
12.00 ± 0.20	0.681	M
16.17 ± 0.20	0.548	W-M
17.91 ± 0.20	0.495	W-M
20.82 ± 0.20	0.426	S-VS
25.17 ± 0.20	0.354	W-M
30.98 ± 0.20	0.288	M.

5 7. Un tamiz molecular de tipo CHA que tiene una composición, tal como se sintetizó y en su estado anhidro, en términos de relaciones molares como sigue:

YO_2/W_2O_n	≥ 10
$(Q + A)/YO_2$	0.02 a 0.08
M/SiO_2	0 a 0.30

en la que:

- 10 (1) Y es Si;
- (2) W es Al;
- 15 (3) n es igual al estado de valencia de W;
- (4) Q es un catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio, y $Q > 0$;
- (5) A es un catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio, y $A > 0$; y
- 20 (6) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica.

8. El tamiz molecular de la reivindicación 7, que tiene una composición, tal como se sintetizó y en su estado anhidro, en términos de relaciones molares como sigue:

YO_2/W_2O_n	20 a 40
$(Q + A)/YO_2$	0.02 a 0.08
M/SiO_2	0 a 0.30.

25

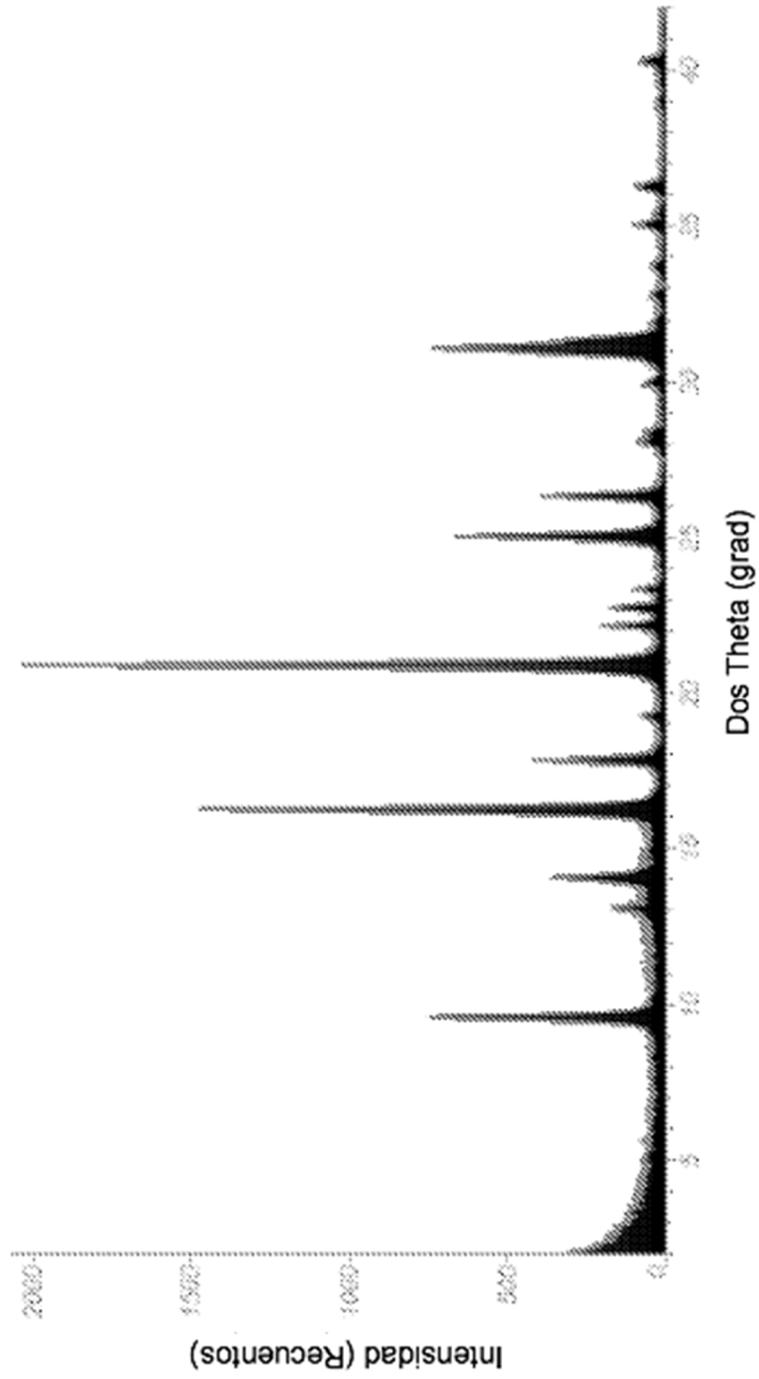


FIG. 1

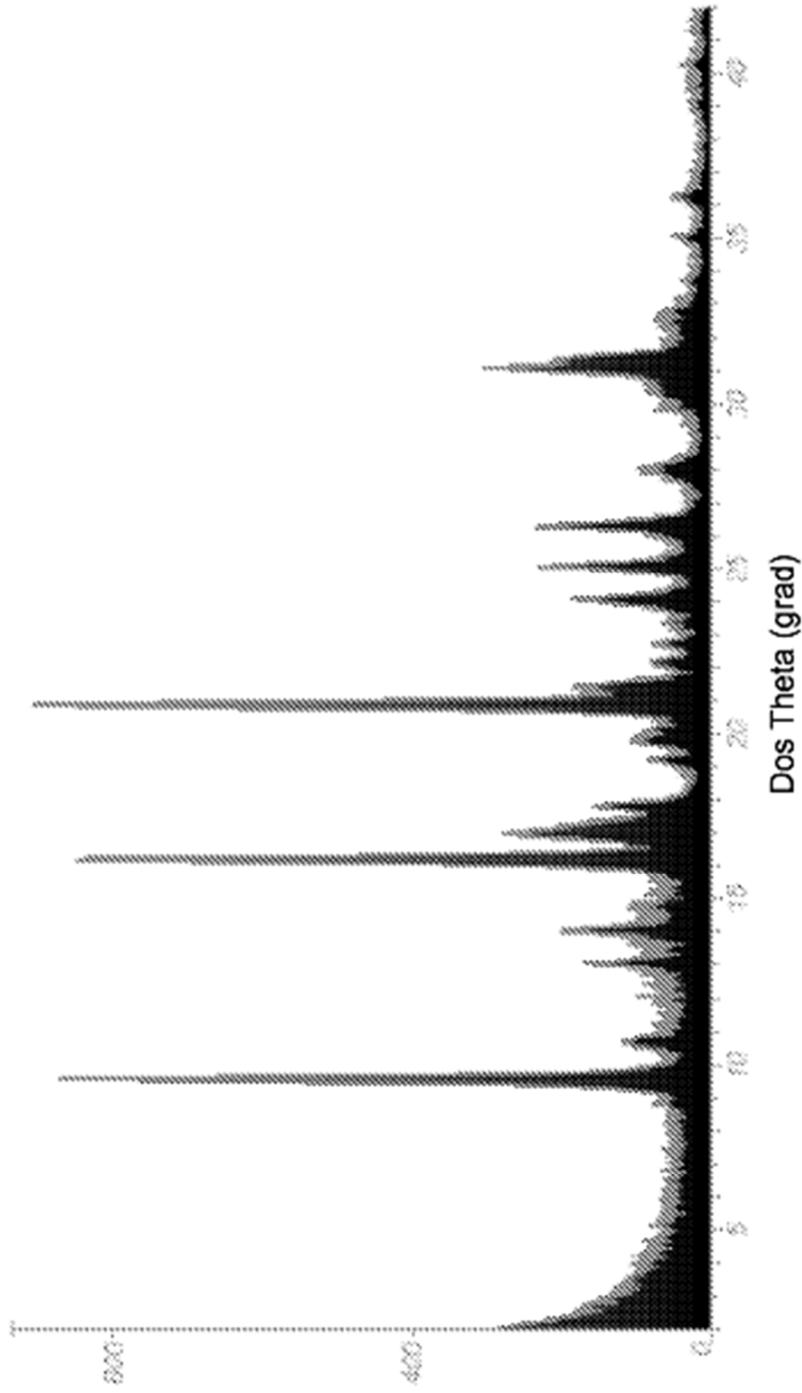


FIG. 2

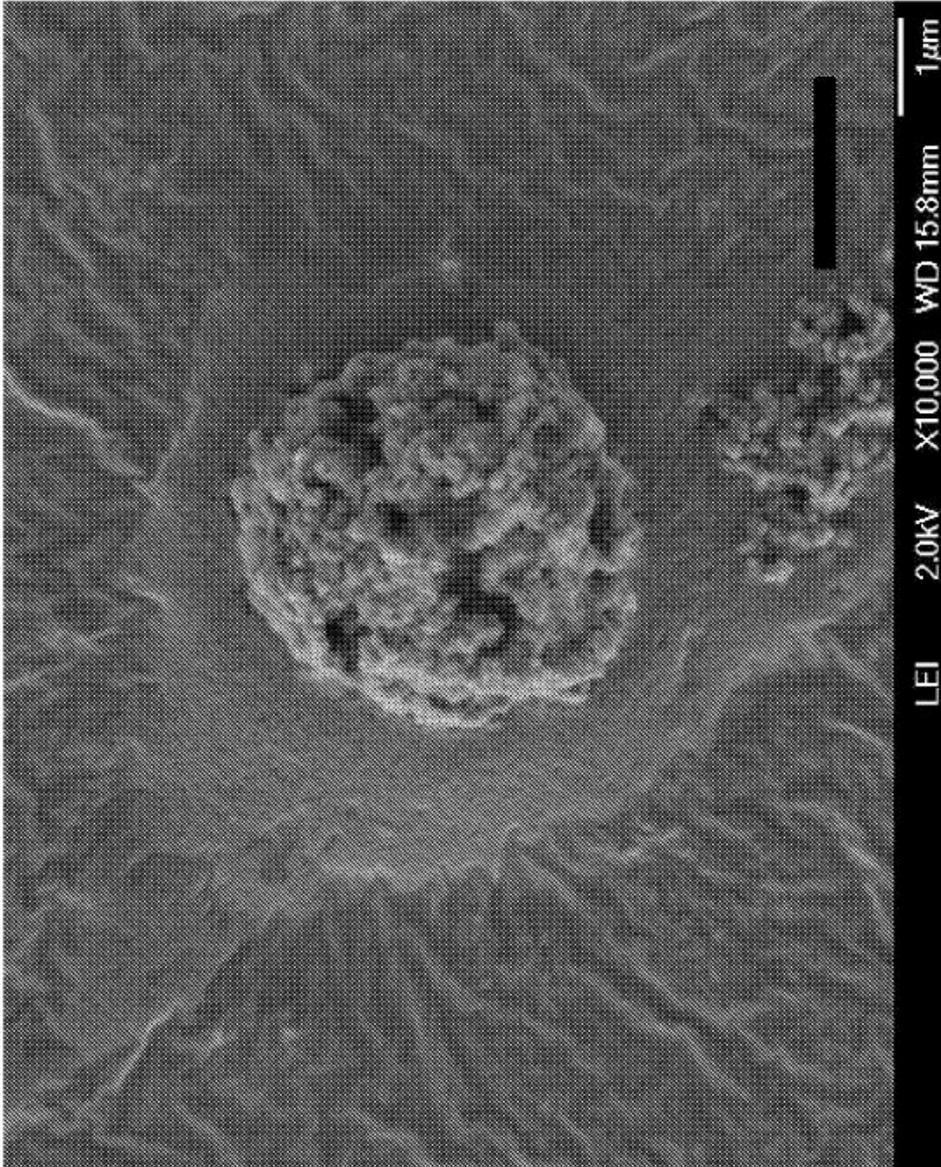


FIG. 3