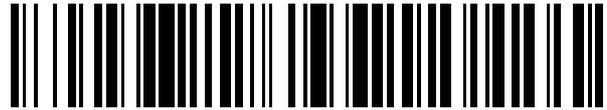


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 956**

51 Int. Cl.:

C01B 39/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2015 PCT/US2015/022178**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16003503**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2015 E 15717314 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3164361**

54 Título: **Método para fabricar un tamiz molecular SSZ-98**

30 Prioridad:

03.07.2014 US 201414323473

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

05.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**XIE, DAN;
ZONES, STACEY IAN;
LEW, CHRISTOPHER MICHAEL y
DAVIS, TRACY MARGARET**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 764 956 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

Método para fabricar un tamiz molecular SSZ-98

5 Campo técnico

Esta descripción se refiere a un nuevo tamiz molecular cristalino denominado SSZ-98, un método para preparar SSZ-98 utilizando un dicatión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano como agente de dirección de estructura ("SDA") y usos para SSZ-98. Estos materiales tienen el tipo de marco ERI. El método permite el control sobre la relación de sílice a alúmina, el tamaño del cristal y la morfología de estos materiales.

Antecedentes

15 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.

20 Los tamices moleculares están clasificados por la Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de Zeolita (IZA) de acuerdo con las normas de la Comisión de Nomenclatura de Zeolita de la IUPAC. De acuerdo con esta clasificación, los tamices moleculares de tipo marco y otros tamices moleculares microporosos cristalinos, para los cuales se ha establecido una estructura, se les asigna un código de tres letras y se describen en el "Atlas de tipos de marcos de zeolita", Sexta edición revisada, Elsevier (2007)

25 Los materiales del tipo de marco ERI se caracterizan por sistemas tridimensionales de poro/canal de 8 miembros con anillos dobles que contienen seis anillos (d6R) y cajas. Tamices moleculares de poro pequeño que contienen la construcción de unidades y cajas D6R han demostrado utilidad en la catálisis de metanol a olefinas y en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno (NO_x) para nombrar algunas de las aplicaciones comerciales más importantes.

30 Los tamices moleculares del tipo de estructura ERI a menudo intercrecen con tamices moleculares del tipo de estructura offretita (OFF), un tamiz molecular relacionado topológicamente. Los tamices moleculares ERI/OFF intercrecidos comprenden regiones de secuencias de tipo marco de ERI y regiones de secuencias de tipo marco de OFF. Hay varias referencias que divulgan materiales que intercrecen ERI y OFF. La zeolita T se divulga en la Patente de los Estados Unidos No. 2,950,952 y más tarde se descubre que es un intercrecimiento ERI/OFF (véase JM Bennett et al., Nature, 1967, 214, 1005-1006). La Patente de los Estados Unidos No. 3,699,139 divulga el uso de un catión benciltrimetilamonio para sintetizar tamices moleculares entre crecimientos ERI/OFF. La patente de los Estados Unidos número 4,086,186 divulga el uso de colina para sintetizar ZSM-34 (un intercrecimiento). La Patente de Estados Unidos No. 4,503,023 divulga tamices moleculares designados LZ-220 que son formas más silíceas de la erionita mineral conocida y su análogo sintético, zeolita TML Occelli et al. en Zeolites, 1987, 7, 265-271 divulgan utilizando plantillas designadas DABCO(I) y DABCO(II) para sintetizar tamices moleculares de intercrecimiento ERI/OFF.

40 La Patente de los Estados Unidos No. 7,344,694 informa que sintetiza un tamiz molecular de tipo marco ERI esencialmente puro denominado UZM-12. Se supone que UZM-12 tiene una relación Si/Al superior a 5.5. UZM-12 se puede preparar como nanocristalitos que tienen un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 nm y una morfología esférica. UZM-12 se sintetiza a través de un enfoque de desajuste de densidad de carga mediante el cual los hidróxidos de amonio cuaternario se emplean para solubilizar especies de aluminosilicato, mientras que los agentes inductores de la cristalización como metales alcalinos y alcalinotérreos y cationes de organoamonio más altamente cargados a menudo se introducen en un paso separado.

50 El documento US 2010/254895 describe un proceso para preparar tamices moleculares de tipo CHA utilizando al menos un agente de dirección de estructura catiónica 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano junto con al menos un agente de dirección de estructura que contiene nitrógeno cíclico catiónico.

55 Occelli et al., "Quaternary ammonium cation effects on the crystallization of offretita-erionita type zeolites: Part 1. Synthesis and catalytic properties" Zeolites, Elsevier Science Publishing, Estados Unidos, vol. 7, No. 3, 1 de enero de 1987 (1987-01-01), páginas 265-271, XP008043268, ISSN: 0144-2449, DOI: 10.1016/0144-2449 (87) 90063-7, describe las zeolitas de la familia offretita-erionita sintetizadas utilizando varias plantillas catiónicas orgánicas en lugar del catión tetrametilamonio normalmente utilizado en síntesis de offretita.

Resumen

60

La presente divulgación está dirigida a una nueva familia de tamices moleculares cristalinos con propiedades únicas, denominada en el presente documento "tamiz molecular SSZ-98" o simplemente "SSZ-98". SSZ-98 tiene el tipo de marco designado "ERI" por el IZA.

65 En el presente documento se divulga un tamiz molecular de tipo marco de ERI cristalino que tiene una relación molar de 15 a 50 de óxido de silicio a óxido de aluminio. El tamiz molecular tiene una morfología de cristal en forma de barra o una

ES 2 764 956 T3

morfología de cristal en placa. El tamiz molecular SSZ-98 tiene, en su forma sintetizada, las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 3.

5 También se divulga en el presente documento un método para preparar un tamiz molecular de tipo marco ERI poniendo en contacto en condiciones de cristalización: (1) al menos una fuente de óxido de silicio; (2) al menos una fuente de óxido de aluminio; (3) una o más fuentes de uno o más elementos seleccionados de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; (5) un dicatión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; y (6) opcionalmente, 18-corona-6.

10 En un aspecto, se proporciona un proceso para preparar un tamiz molecular cristalino al: (a) preparar una mezcla de reacción que contiene: (1) al menos una fuente de óxido de silicio; (2) al menos una fuente de óxido de aluminio; (3) una o más fuentes de uno o más elementos seleccionados de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; (5) un dicatión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; (6) opcionalmente, 18-corona-6; y (7) agua; y (b) someter la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular,

15 en el que el tamiz molecular se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20 a 40
M/SiO ₂	0.1 a 0.6
(Q + A)/SiO ₂	0.1 a 0.5
OH/SiO ₂	0.2 a 0.7
H ₂ O/SiO ₂	10 a 25

en el que:

20

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

(2) Q es un dicatión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, y Q > 0; y

25

(3) A es 18-corona-6 y A ≥ 0.

El tamiz molecular cristalino tiene el tipo de estructura ERI y el tamiz molecular puede tener, en su forma sintetizada, las líneas de difracción de rayos X de la Tabla 3.

30

La presente descripción proporciona además un tamiz molecular cristalino que tiene una composición, tal como se sintetizó y en su estado anhidro, en términos de relaciones molares de la siguiente manera:

	Amplitud	Ejemplo
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	15 a 50	20 a 40
(Q + A)/SiO ₂	0.01 a 0.10	0.01 a 0.10
M/SiO ₂	0.01 a 0.20	0.01 a 0.20

35

en la que (1) Q es un dicatión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, y Q > 0; (2) A es 18-corona-6 y A ≥ 0; y (3) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica.

Breve descripción de los dibujos

40

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

La figura 2 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del tamiz molecular sintetizado preparado en el Ejemplo 1.

45

La figura 3 es un patrón XRD en polvo del tamiz molecular calcinado preparado en el Ejemplo 1.

La figura 4 es una imagen SEM del tamiz molecular sintetizado preparado en el Ejemplo 2.

La figura 5 es una imagen SEM del tamiz molecular sintetizado preparado en el Ejemplo 3.

La figura 6 es una imagen SEM del tamiz molecular sintetizado preparado en el Ejemplo 13.

5

Descripción detallada

Introducción

10

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

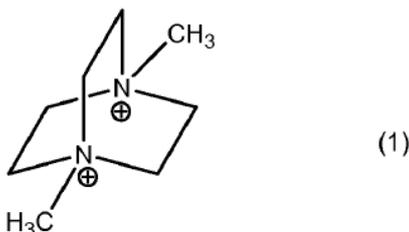
El término "tipo de marco" se usa en el sentido descrito en el "Atlas de tipos de marco de zeolita", Sexta edición revisada, Elsevier (2007).

15

Como se usa en este documento, el esquema de numeración para los Grupos de tablas periódicas es como se divulga en Chem. Ing. News, 63(5), 27 (1985).

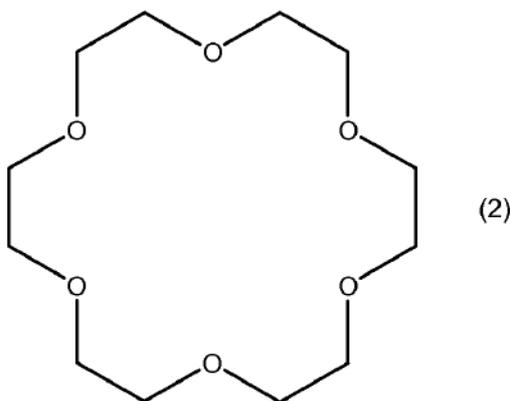
20

En la preparación de SSZ-98, se usa un dicatión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano ("dicatión de dimetil DABCO"), sola o en combinación con 18-corona-6 (designada variable de composición "A" en este documento), como un agente de dirección de estructura orgánica ("SDA"). Los SDA útiles para hacer el tamiz molecular están representados por las siguientes estructuras (1) y (2), respectivamente:



25

dicatión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano



30

18-corona-6

El dicatión de dimetil DABCO está asociado con aniones que pueden ser cualquier anión que no sea perjudicial para la formación del tamiz molecular. Los aniones representativos incluyen elementos del Grupo 17 de la Tabla Periódica (por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro), hidróxido, acetato, sulfato, tetrafluoroborato, carboxilato y similares.

35

Mezcla de reacción

En general, el tamiz molecular se prepara: (a) preparar una mezcla de reacción que contiene (1) al menos una fuente de óxido de silicio; (2) al menos una fuente de óxido de aluminio; (3) una o más fuentes de uno o más elementos seleccionados de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; (5) un dicatión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano; (6) opcionalmente, 18-corona-6; y (7) agua; y (b) someter la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

40

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

Tabla 1

Componentes	Amplitud	Ejemplo
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10 a 50	20 a 40
M/SiO_2	0.01 a 1.0	0.1 a 0.6
$(\text{Q} + \text{A})/\text{SiO}_2$	0.05 a 0.5	0.1 a 0.5
OH/SiO_2	0.1 a 1.0	0.2 a 0.7
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10 a 50	10 a 25

en la que (1) Q es un dicatión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, y $Q > 0$; (2) A es 18-corona-6 y $A \geq 0$; y (3) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica

10 En las realizaciones, la relación molar A/Q de la mezcla de reacción es de 0 a 1 (por ejemplo, de 0 a 0.5, de 0 a 0.35, de 0.01 a 1, de 0.01 a 0.5 o de 0.01 a 0.35) .

Las fuentes de óxido de silicio útiles en el presente documento incluyen sílice pirógena, silicatos precipitados, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, ortosilicatos de tetraalquilo (por ejemplo, ortosilicato de tetraetilo) e hidróxidos de sílice.

15 Las fuentes de óxido de aluminio útiles en esta invención incluyen aluminatos, alúmina, y el aluminio compuestos tales como AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, arcillas de caolín, y otros tamices moleculares. Los ejemplos de la fuente de óxido de aluminio incluyen la zeolita LZ-210 y el CBV 720 de Zeolyst International (tipos de zeolita Y).

20 Como se describió anteriormente en el presente documento, para cada realización descrita en el presente documento, la mezcla de reacción se puede formar utilizando al menos una fuente de uno o más elementos seleccionados de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica (denominada en el presente documento M). Cualquier compuesto que contenga M que no sea perjudicial para el proceso de cristalización es adecuado. Las fuentes para tales elementos de los Grupos 1 y 2 incluyen óxidos, hidróxidos, nitratos, sulfatos, haluros, acetatos, oxalatos y citratos de los mismos. En una realización, M es potasio.
25 En otra realización, M es una combinación de potasio y estroncio.

La mezcla de reacción también puede comprender cristales semilla que tienen un tipo de estructura de ERI, KFI, o una combinación de los mismos para facilitar el proceso de cristalización. Cuando los cristales de semillas están presentes, la relación molar de cristales de siembra / SiO_2 en la mezcla de reacción es de 0.001 a 0.1, por ejemplo, de 0.01 a 0.05.

30 Para cada realización descrita en el presente documento, la mezcla de reacción de tamiz molecular puede ser suministrada por más de una fuente. Además, una fuente puede proporcionar dos o más componentes de reacción.

35 La mezcla de reacción se puede preparar de manera discontinua o 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.

Tratamiento Post-Síntesis y Cristalización

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

45 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.

50 La mezcla de reacción puede someterse a agitación o agitación suaves durante la etapa de cristalización. Un experto en la materia entenderá que los tamices moleculares cristalizados descritos en el presente documento pueden contener impurezas, tales como materiales amorfos, células unitarias que tienen topologías de marco que no coinciden con el tamiz molecular y/u otras impurezas (por ejemplo, hidrocarburos orgánicos).

Una vez que se ha formado el 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.

5 El tamiz molecular se puede usar como sintetizado, pero típicamente se tratará térmicamente (calcinado). El término "tal como se sintetizó" se refiere al tamiz molecular en su forma después de la cristalización, antes de la eliminación del agente o agentes que dirigen la estructura. El (los) agente(s) de dirección de la estructura pueden eliminarse mediante tratamiento térmico (por ejemplo, calcinación), preferiblemente en una atmósfera oxidativa (por ejemplo, aire, gas con una presión parcial de oxígeno mayor que 0 kPa) a una temperatura fácilmente determinable por un experto en la técnica es suficiente para eliminar la estructura que dirige el agente(s) del tamiz molecular. El (los) agente(s) de dirección de la estructura también se pueden 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.

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

15 Cuando el tamiz molecular formado es un material intermedio, el tamiz molecular objetivo puede lograrse utilizando técnicas de post-síntesis para permitir la síntesis de un material de tamiz molecular objetivo que tiene una relación de sílice-alúmina superior a partir de un material intermedio por lixiviación ácida, u otros métodos de desalineación similares.

20 Los tamices moleculares hechos a partir del proceso de la presente invención se pueden formar en una amplia variedad de formas físicas. En términos generales, el tamiz molecular puede estar en forma de un polvo, un gránulo o un producto moldeado, como un extruido que tenga un tamaño de partícula suficiente para pasar a través de una cedazo de 2 mallas (Tyler) y retenerse en un 400- Cedazo de malla (Tyler). En los casos en que el catalizador se moldea, como por extrusión con un aglutinante orgánico, el tamiz molecular se puede extruir antes de secar, o secar o secar parcialmente y luego extruir.

25 El tamiz molecular puede estar compuesto con otros materiales resistentes a la temperatura y otras condiciones empleadas en procesos de conversión orgánica. Dichos materiales de matriz incluyen materiales activos e inactivos y tamices moleculares sintéticos o naturales, así como materiales inorgánicos tales como arcillas, sílice y óxidos metálicos. Ejemplos de tales materiales y la forma en que pueden usarse se divulgan en las patentes de los Estados Unidos Nos. 4,910,006 y 5,316,753.

30 Caracterización del tamiz molecular

40 Los tamices moleculares elaborados mediante el proceso descrito en el presente documento tienen una composición, tal como se sintetizó y en estado anhidro, como se describe en la Tabla 2 (en términos de relaciones molares):

Tabla 2

	Amplitud	Ejemplo
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	15 a 50	20 a 40
(Q + A)/SiO ₂	0.01 a 0.10	0.01 a 0.10
M/SiO ₂	0.01 a 0.20	0.01 a 0.20

45 en la que las variables de composición Q, A y M son como se describieron anteriormente en el presente documento.

El SSZ-98 tiene la topología del marco ERI. Se caracteriza por su patrón de difracción de rayos X. Las líneas del patrón de difracción de rayos X de la Tabla 3 son representativas de SSZ-98 sintetizado hecho de acuerdo con esta divulgación.

50 Tabla 3

Picos característicos para SSZ-98 As-Sintetizados		
2-Theta ^(a)	Separación d (nm)	Intensidad Relativa ^(b)

ES 2 764 956 T3

7.78	1.136	VS
9.74	0.907	W
11.79	0.750	W
13.46	0.657	S
14.10	0.627	W
15.53	0.570	M
16.62	0.533	W
19.51	0.455	W
20.56	0.432	VS
21.40	0.415	M
23.38	0.380	S
23.76	0.374	VS
24.88	0.358	W
<p>(a) ± 0.20</p> <p>(b) Los patrones XRD se basan en una escala de intensidad relativa en la que la línea más fuerte en el patrón de rayos X se asigna un valor de 100: W = débil (> 0 a ≤ 20); M = medio (> 20 a ≤ 40); S = fuerte (> 40 a ≤ 60); VS = muy fuerte (> 60 a ≤ 100).</p>		

Las líneas del patrón de difracción de rayos X de la Tabla 4 son representativas de SSZ-98 calcinado hecho de acuerdo con esta divulgación.

5

Tabla 4

Picos característicos para SSZ-98 calcinados		
2-Theta ^(a)	Separación d (nm)	Intensidad relativa ^(b)
7.76	1.138	VS
9.78	0.904	W
11.79	0.750	W
13.45	0.658	VS
14.07	0.629	W
15.51	0.571	W
16.61	0.533	W
19.50	0.455	W
20.54	0.432	S
21.39	0.415	W
23.37	0.380	M

23.73	0.375	S
24.92	0.357	W
<p>(a) ± 0.20</p> <p>(b) Los patrones XRD en polvo proporcionados se basan en una escala de intensidad relativa en la que la línea más fuerte en el patrón de rayos X se asigna un valor de 100: W = débil (> 0 a ≤ 20); M = medio (> 20 a ≤ 40); S = fuerte (> 40 a ≤ 60); VS = muy fuerte (> 60 a ≤ 100).</p>		

Los materiales de tipo estructura de ERI cristalizados divulgados en el presente documento están preferiblemente “sustancialmente libres de materiales de tipo estructura de OFF” como se determina por difracción de rayos X. El término “sustancialmente exento de materiales de tipo marco OFF” como se utiliza en el presente documento significa que los materiales de tipo marco ERI divulgados en el presente documento contienen menos del 2.5% de carácter de tipo de marco OFF, por ejemplo, menos del 1% de tipo de marco OFF, menos del 0.5% de carácter de tipo de marco OFF, o ningún carácter de tipo de marco OFF medible.

Las variaciones menores en el patrón de difracción de rayos X pueden resultar de variaciones en las relaciones 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 una ampliación significativa del pico. Pequeñas variaciones en el patrón de difracción también pueden resultar de variaciones en el compuesto orgánico utilizado en la preparación. La calcinación también puede provocar cambios menores en el patrón de difracción de rayos X. A pesar de estas perturbaciones menores, la estructura básica de la red cristalina permanece sin cambios.

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

Procesos que utilizan SSZ-98

El SSZ-98 es útil como adsorbente para separaciones de gases. SSZ-98 también se puede usar como catalizador para convertir oxigenados (por ejemplo, Metanol) en olefinas y para fabricar pequeñas aminas. SSZ-98 se puede utilizar para reducir los óxidos de nitrógeno en las corrientes de gas, como el escape de automóviles. SSZ-98 también se puede utilizar como trampa de hidrocarburos de arranque en frío en sistemas de control de contaminación de motores de combustión. SSZ-98 es particularmente útil para atrapar fragmentos C_3 .

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustrativos están destinados a ser no limitativos.

Ejemplo 1

Se mezclaron 0.74 g de una solución de KOH al 45%, 4.57 g de agua desionizada y 0.21 g de una solución de hidróxido de aluminio al 50% (hidróxido de aluminio Barcroft™ 0250, SPI Pharma) en un revestimiento de teflón. Luego, se añadieron 1.85 g de una solución de hidróxido de dimetil DABCO al 19% a la mezcla. A continuación, se añadieron 2.00 g de sílice coloidal (LUDOX® AS-40, WR Grace & Co.) a la mezcla y el gel se agitó hasta que se volvió homogéneo. El revestimiento fue tapado y colocado dentro de un reactor de autoclave de acero Parr. El autoclave se colocó en un horno y se calentó a 140°C durante 5 días y luego a 180°C durante otros 3-4 días. Los productos sólidos se recuperaron del enfriamiento por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 95°C .

El producto resultante tenía una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$ de 10.6 según se determinó por análisis elemental de ICP.

El producto resultante se analizó por XRD en polvo y SEM. El patrón de difracción de rayos X en polvo para el producto sintetizado se muestra en la FIG. 1 e indica que el material es un tamiz molecular de tipo marco ERI monofásico. La imagen SEM (figura 2) para el producto sintetizado muestra predominantemente una morfología de cristal en forma de barra. Como se usa en el presente documento, el término “en forma de barra” se refiere a una forma que se alarga a lo largo de una dirección axial, y en la que el grosor es sustancialmente constante a lo largo del eje más largo.

El producto tal como se sintetizó luego se calcinó dentro de un horno de mufla bajo un flujo de aire calentado a 595°C a una velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo a 595°C durante cinco horas. El patrón de XRD en polvo indicó que el material permanece estable después de la calcinación para eliminar el SDA orgánico.

El producto calcinado se sometió a un análisis de volumen de microporos utilizando N₂ como adsorbato y a través del método BET. El volumen de microporos medido fue de 0.15 cm³/g. El producto calcinado después del intercambio iónico de amonio tenía un volumen de microporo de 0.20 cm³/g.

5 Ejemplo 2

Se mezclaron 1.72 g de una solución de KOH al 45%, 0.57 g de agua desionizada y 0.41 g de una solución de hidróxido de aluminio al 50% (hidróxido de aluminio Barcroft™ 0250) en un revestimiento de teflón. Luego, se añadieron a la mezcla 9.24 g de una solución de hidróxido de dimetil DABCO al 19%. A continuación, se añadieron a la mezcla 6.07 g de sílice coloidal (LUDOX® AS-40) y 0.38 g de semillas ERI y el gel se agitó hasta que se volvió homogéneo. El revestimiento se tapó y se colocó dentro de un reactor de autoclave de acero Parr. El autoclave se colocó en un horno y se calentó a 150°C durante 5 días. Los productos sólidos se recuperaron del enfriamiento por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 95°C.

15 El producto resultante tenía una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de 17.3 como se determina por análisis elemental de ICP.

El producto sintetizado se analizó mediante XRD en polvo y SEM. El patrón de difracción de rayos X mostró que el producto era un tamiz molecular de tipo marco ERI monofásico. La imagen SEM (Figura 4) para el producto sintetizado muestra predominantemente una morfología de cristal en placa. Preferiblemente, la morfología del cristal de la placa es tal como el ancho (W) y el grosor (T) son los siguientes: W/T es ≥ 10 y ventajosamente varía de 10 a 100.

Ejemplo 3

25 Se mezclaron 8.17 g de una solución de KOH al 45%, 10.41 g de agua desionizada y 10.19 g de LZ-210 (tamiz molecular Y desaluminado con una SiO₂/Al₂O₃ relación molar de 13). Luego, se añadieron 30.35 g de una solución de hidróxido de dimetil DABCO al 19% a la mezcla. A continuación, se añadieron 8.65 g de sílice coloidal (LUDOX® AS-40) a la mezcla y el gel se agitó hasta que se volvió homogéneo. La solución se transfirió luego a un revestimiento de teflón y se tapó y se colocó dentro de un reactor de autoclave de acero Parr. El autoclave se colocó en un horno y se calentó a 150°C durante 6 días. Los productos sólidos se recuperaron del enfriamiento por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 95°C.

El producto resultante tenía una relación molar SiO₂/Al₂O₃ desde 15.1 según se determinó por análisis elemental de ICP.

35 El producto de reacción se analizó por XRD en polvo y SEM. El patrón de difracción de rayos X mostró que el producto era un tamiz molecular de tipo marco ERI monofásico. La imagen SEM (Figura 5) para el producto sintetizado indica que los tamaños de cristal son mucho más pequeños que los realizados en los Ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 4

40 0.82 g de una solución de KOH al 45%, 2.2 g de agua desionizada, 1.98 g de una solución de hidróxido de 1,4-dimetil DABCO al 20% y 1.09 g de CBV 720 (tamiz molecular y desaluminado con SiO₂/Al₂O₃ = 30, Zeolyst International) se combinaron en un revestimiento de teflón. El revestimiento se tapó y se agitó magnéticamente a temperatura ambiente durante 3 días. Posteriormente, el revestimiento se colocó en un autoclave Parr de acero inoxidable y se calentó a 150°C durante 7 días. Los productos sólidos se recuperaron del enfriamiento por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 95°C. El patrón de difracción de rayos X en polvo mostró que el producto sintetizado era un tamiz molecular de tipo marco ERI monofásico.

El producto tenía una SiO₂/Al₂O₃ relación molar de 27.0 según se determinó mediante análisis elemental ICP.

50 Ejemplos 5-21

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió, pero las cantidades de materiales de partida se ajustaron y/o diferentes fuentes de Al para producir mezclas de reacción que tienen las relaciones molares particulares establecidas en la Tabla 5 a continuación. La cristalización se realizó de la misma manera que se describe en los Ejemplos 1-4, aunque en algunos casos, como se muestra en la Tabla 5, las condiciones de cristalización variaron algo.

La figura 6 es una imagen SEM del producto sintetizado del Ejemplo 13.

Tabla 5

Ej. No.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	KOH/SiO ₂	SrO/SiO ₂	Q/SiO ₂	A/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	Semillas ER/SiO ₂	Semillas KF/SiO ₂	Condiciones	Producto	Producto SiO ₂ /Al ₂ O ₃
5	16.7	0.45	0	0.15	0	16	0	0	170°C/estático/5d	ERI	12.3
6	20	0.40	0	0.15	0	16	0.03	0	150°C/estático/6d	ERI	16.1
7	20	0.40	0	0.15	0	16	0.03	0	170°C/estático/5d	ERI	17.2
8	22.2	0.35	0	0.20	0	16	0.03	0	150°C/rotación 43 rpm/5d	ERI	18.5
9	25	0.40	0	0.15	0	16	0.03	0	150°C/estático/6d	ERI	20.2
10	28.6	0.40	0	0.15	0	16	0.03	0	150°C/estático/6d	ERI	25.0
11	33.4	0.40	0	0.15	0.1	12	0.03	0	150°C/estático/6d	ERI	25.7
12	25	0.45	0	0.15	0	15	0	0	150°C/estático/7d	ERI	23.0
13	10	0.46	0.01	0.3	0.1	22	0	0	150°C/estático/5d	ERI	
14	10	0.46	0.01	0.3	0.1	22	0	0.03	150°C/estático/5d	ERI	
15	10	0.46	0	0.3	0.1	22	0	0	150°C/estático/5d	ERI	
16	10	0.46	0	0.3	0.1	22	0	0.03	150°C/estático/5d	ERI	
17	20	0.46	0.01	0.3	0.1	22	0	0	150°C/estático/5d	ERI	
18	20	0.46	0.01	0.3	0.1	22	0	0.03	150°C/estático/5d	ERI	
19	10	0.46	0	0.2	0.1	22	0	0.03	150°C/estático/5d	ERI	
20	40	0.45	0	0.15	0	16	0	0.03	150°C/rotación43 rpm/7d	ERI	19
21	40	0.45	0	0.15	0	15	0	0.03	150°C/rotación43 rpm/7d	ERI	14

Q = N,N-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano dication

A = 18-corona-6

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un tamiz molecular de tipo marco ERI, que comprende:

- 5 (a) preparar una mezcla de reacción que contiene: (1) al menos una fuente de óxido de silicio; (2) al menos una fuente de óxido de aluminio; (3) una o más fuentes de uno o más elementos seleccionados de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica; (4) iones hidróxido; (5) un dicatión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; (6) opcionalmente, 18-corona-6; y (7) agua; y
- 10 (b) someter la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular;
- en el que el tamiz molecular se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20 a 40
M/SiO ₂	0.1 a 0.6
(Q + A)/SiO ₂	0.1 a 0.5
OH/SiO ₂	0.2 a 0.7
H ₂ O/SiO ₂	10 a 25

15 en el que:

- (1) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica;
- 20 (2) Q es un dicatión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano, y Q > 0; y
- (3) A es 18-corona-6 y A ≥ 0.
2. El método de la reivindicación 1, en el que M es potasio.
- 25 3. El método de la reivindicación 1, en el que M es una combinación de potasio y estroncio.
4. El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción comprende además cristales semilla que tienen un tipo de estructura de ERI, KFI, o una combinación de los mismos.
- 30 5. El método de la reivindicación 4, en el que los cristales de siembra están presentes en una cantidad tal que la relación molar de cristales de siembra /SiO₂ en la mezcla de reacción es de 0.001 a 0.1.
6. El método de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular tiene menos del 2.5% de carácter de tipo marco OFF según se determina por difracción de rayos X.
- 35 7. El método de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular tiene una composición, tal como se sintetiza y en su estado anhidro, en términos de relaciones molares, como sigue:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	15 a 50
(Q + A)/SiO ₂	0.01 a 0.10
M/SiO ₂	0.01 a 0.20

40 en el que:

- (1) Q es un dicatión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo 2.2.2]octano, y Q > 0;
- 45 (2) A es 18-corona-6 y A ≥ 0; y
- (3) M se selecciona del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica.

ES 2 764 956 T3

8. El método de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular tiene, en su forma sintetizada, un patrón de difracción de rayos X como se muestra en la siguiente Tabla:

2-Theta	separación-d (nm)	Intensidad Relativa
7.78 ± 0.20	1.136	VS
9.74 ± 0.20	0.907	W
11.79 ± 0.20	0.750	W
13.46 ± 0.20	0.657	S
14.10 ± 0.20	0.627	W
15.53 ± 0.20	0.570	M
16.62 ± 0.20	0.533	W
19.51 ± 0.20	0.455	W
20.56 ± 0.20	0.432	VS
21.40 ± 0.20	0.415	M
23.38 ± 0.20	0.380	S
23.76 ± 0.20	0.374	VS
24.88 ± 0.20	0.358	W

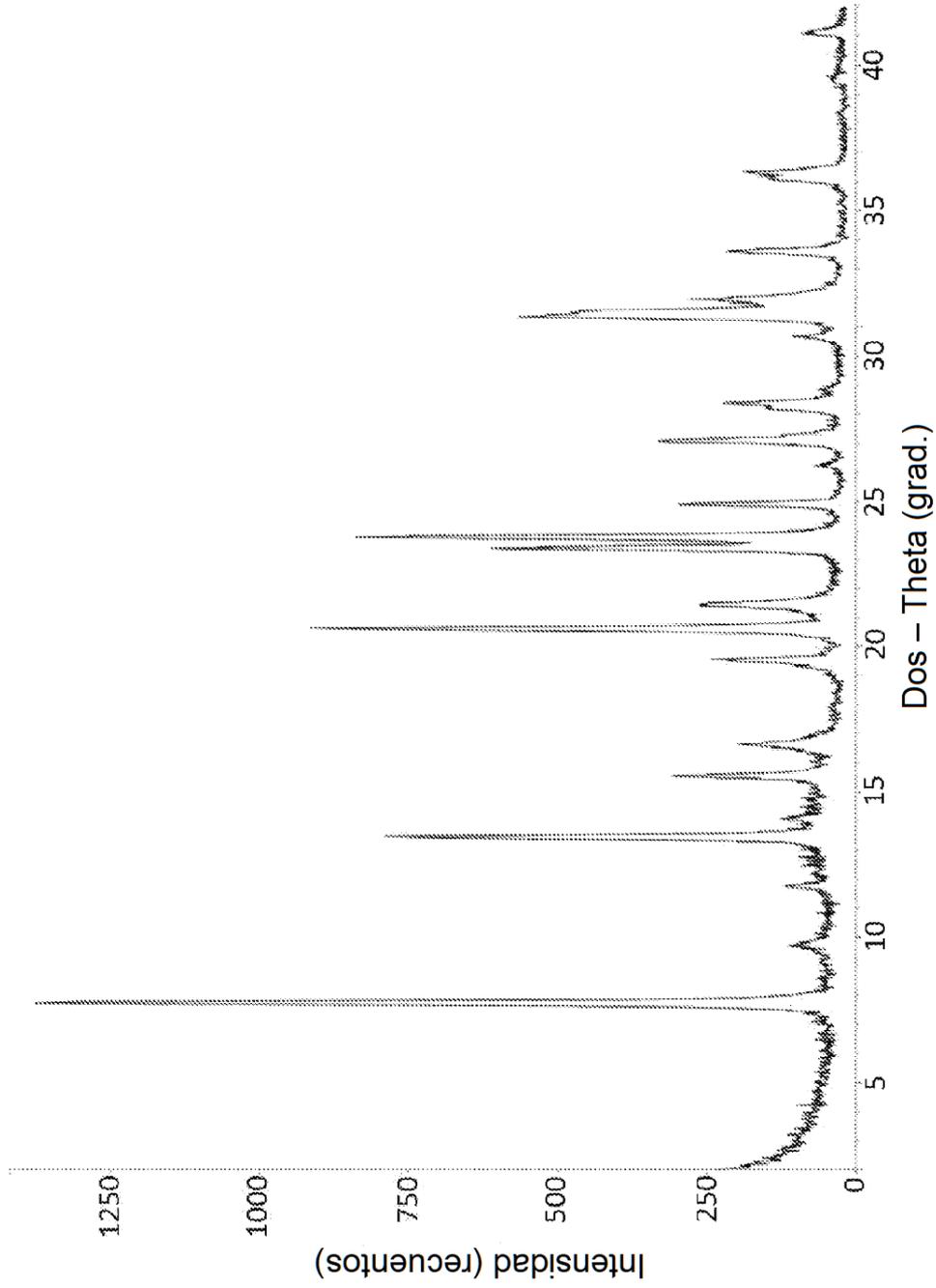


FIG. 1



FIG. 2

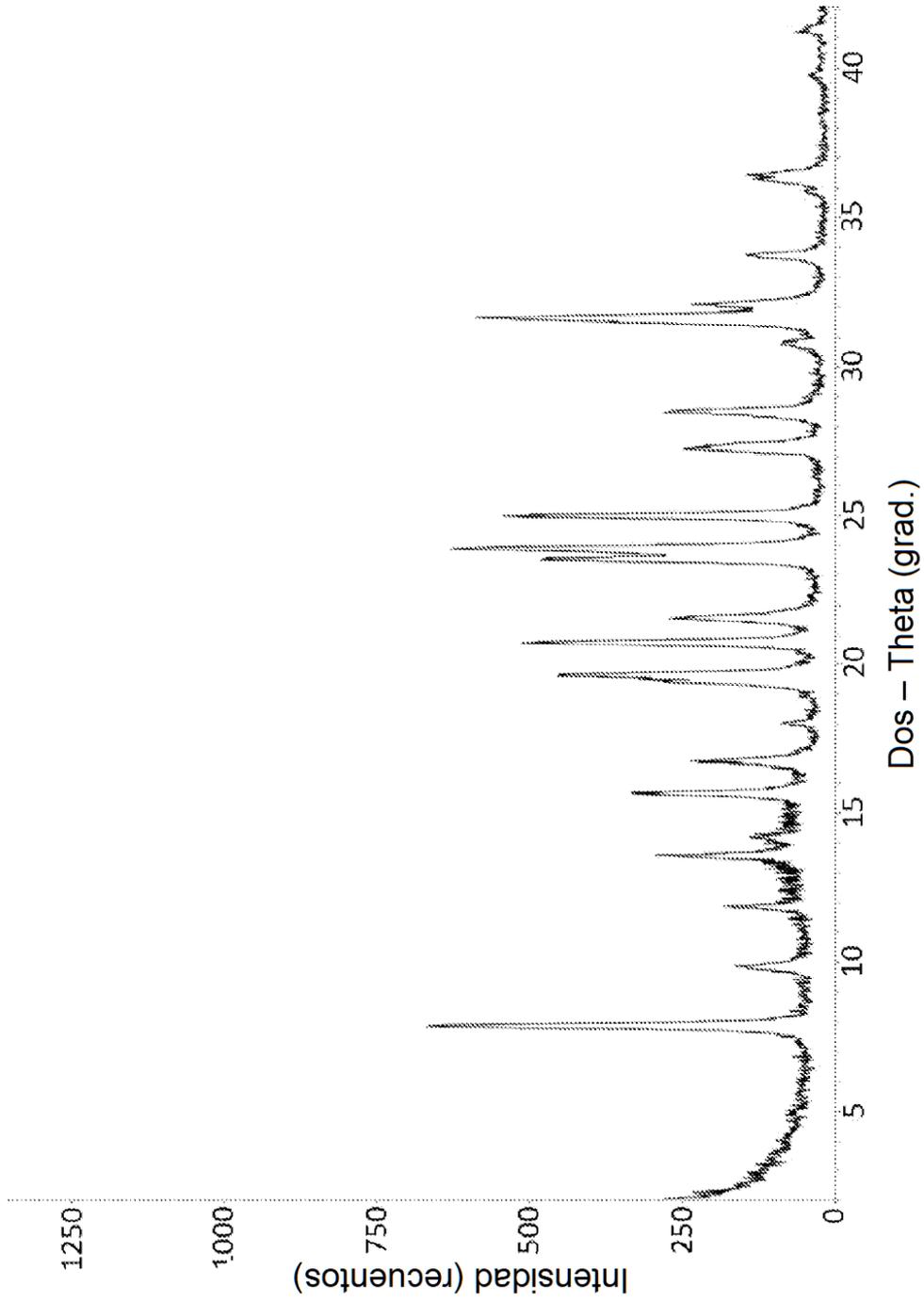


FIG. 3