(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 794 847**

(51) Int. CI.:

C01B 39/48 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C01B 39/02 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2017 PCT/US2017/029889**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **23.11.2017 WO17200728**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2017 E 17723818 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3458416**

(54) Título: **Tamiz molecular SSZ-104, su síntesis y uso**

(30) Prioridad:

20.05.2016 US 201615160466

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

DAVIS, TRACY MARGARET

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Tamiz molecular SSZ-104, su síntesis y uso

Campo técnico

Esta descripción se refiere a un nuevo tamiz molecular cristalino denominado SSZ-104, su síntesis y su uso como adsorbente y como catalizador.

Antecedentes

Debido a sus características únicas de tamizado, así como a sus propiedades catalíticas, los tamices moleculares cristalinos y las zeolitas son especialmente útiles en aplicaciones tales como conversión de hidrocarburos, secado y separación de gases. Aunque se han descrito muchos tamices moleculares cristalinos diferentes, existe una necesidad continua de nuevos tamices moleculares con propiedades deseables para la separación y secado de gases, conversiones de hidrocarburos y químicos, y otras aplicaciones. Los nuevos tamices moleculares pueden contener nuevas arquitecturas internas de poros, proporcionando selectividades mejoradas en estos procesos. El documento US 2002/081262 describe un método para preparar diferentes zeolitas tales como SSZ-57, SSZ-58, ZSM-11, ZSM-12, SSZ-3 y SSZ-55 usando una variedad de cationes de pirrolidinio sustituido como un agente direccionador de estructura.

Según la presente divulgación, una nueva estructura de tamiz molecular, designada como SSZ-104, y que tiene un patrón de difracción de rayos X único, se ha sintetizado ahora usando cationes de N-ciclohexilmetil-N-etilpirrolidinio como agente direccionador de estructura.

Resumen

La presente divulgación está dirigida a una nueva familia de tamices moleculares cristalinos con propiedades únicas, designada aquí como "tamiz molecular SSZ-104" o simplemente "SSZ-104".

En un aspecto, se proporciona un tamiz molecular cristalino que tiene, en su forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye al menos los picos establecidos en la Tabla 2 más adelante.

El tamiz molecular tiene, en su forma calcinada, una composición química que comprende la relación molar:

$$(x)X_2O_3:TO_2$$

en donde $0.01 \leq x \leq 0.2$; X es un elemento trivalente (por ejemplo, uno o más de B, Al, Ga y Fe, especialmente Al); y T es un elemento tetravalente (por ejemplo, uno o más de Si, Ge, Sn y Ti, especialmente Si).

En un aspecto, se proporciona un tamiz molecular que tiene, en su forma sintetizada, un patrón de difracción de rayos X que incluye al menos los picos establecidos en la Tabla 3 más adelante.

El tamiz molecular tiene, en su forma sintetizada y anhidra, una composición química que comprende la relación molar:

$$(m)M:(q)Q:(x)X_2O_3:TO_2$$

en donde $0 < m \leq 0.1$; $0 < q \leq 0.1$; $0.01 \leq x \leq 0.2$; M es un metal del Grupo 1 o 2; Q comprende cationes N-ciclohexilmetil-N-etilpirrolidinio; X es un elemento trivalente (por ejemplo, uno o más de B, Al, Ga y Fe, especialmente Al); y T es un elemento tetravalente (por ejemplo, uno o más de Si, Ge, Sn y Ti, especialmente Si).

En un aspecto, se proporciona un método para preparar el tamiz molecular descrito que comprende (a) preparar una mezcla de reacción que contiene (1) una fuente de un óxido de un elemento tetravalente; (2) una fuente de un óxido de un elemento trivalente; (3) una fuente de metal del Grupo 1 o 2; (4) iones hidróxido; (5) un agente direccionador de estructura que comprende cationes N-ciclohexilmetil-N-etilpirrolidinio; y (6) agua; y (b) someter la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

En un aspecto, se proporciona un proceso para convertir una materia prima que comprende un compuesto orgánico en un producto de conversión que comprende la etapa de poner en contacto la materia prima con un catalizador en condiciones de conversión del compuesto orgánico, comprendiendo el catalizador una forma activa del tamiz molecular descrito en este documento.

En un aspecto, se proporciona un proceso para la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno (NO_x) en una corriente de gas, comprendiendo el proceso poner en contacto la corriente de gas que contiene NO_x con un catalizador que comprende el tamiz molecular descrito aquí.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1(a), 1(b) y 1(c) son imágenes de micrografía electrónica de barrido (SEM) del tamiz molecular sintetizado del Ejemplo 1 a diferentes aumentos.

La Figura 2 es un gráfico que ilustra la conversión de NO_x basada en la temperatura del soporte de tamiz molecular puro intercambiado con cobre SSZ-104 después de la calcinación.

Descripción detallada

Introducción

En este documento se describe un nuevo tamiz molecular cristalino, que se denomina SSZ-104, su síntesis en presencia de un agente direccionador de estructura que comprende cationes N-ciclohexilmetil-N-etilpirrolidinio, y su uso como adsorbente y catalizador.

Mezcla de reacción

En general, el tamiz molecular SSZ-104 se prepara: (a) preparando una mezcla de reacción que contiene (1) una fuente de un óxido de un elemento tetravalente (T); (2) una fuente de un óxido de un elemento trivalente (X); (3) una fuente de un metal del Grupo 1 o 2 (M); (4) iones hidróxido; (5) un agente direccionador de estructura (Q) que comprende cationes N-ciclohexilmetil-N-etilpirrolidinio; y (6) agua; y (b) someter la mezcla de reacción a condiciones de cristalización suficientes para formar cristales del tamiz molecular.

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 más adelante:

TABLA 1

	Ancho	Ejemplo
TO_2/X_2O_3	≥ 10	15 a 100
M/TO_2	0.05 a 1.00	0.20 a 0.80
Q/TO_2	0.05 a 0.50	0.05 a 0.30
OH/TO_2	0.10 a 1.00	0.20 a 0.80
H_2O/TO_2	15 a 60	15 a 40

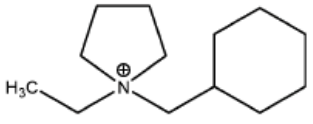
en donde T, X, M y Q se definen como se describe anteriormente en este documento.

El elemento tetravalente T puede ser uno o más de silicio (Si), germanio (Ge), estaño (Sn) y titanio (Ti). Las fuentes adecuadas del elemento T tetravalente dependen del elemento T seleccionado. Cuando el elemento T tetravalente es Si, las fuentes útiles para el óxido de silicio incluyen sílice pirógena, sílice coloidal, sílice precipitada, silicatos de metales alcalinos y ortosilicatos de tetraalquilo.

El elemento trivalente X puede ser uno o más de boro (B), aluminio (Al), galio (Ga) e hierro (Fe). Las fuentes adecuadas del elemento trivalente X dependen del elemento X seleccionado. Cuando el elemento trivalente X es Al, las fuentes útiles para el óxido de aluminio incluyen alúmina hidratada y sales de aluminio solubles en agua (por ejemplo, nitrato de aluminio).

Las fuentes adecuadas de metal del Grupo 1 o 2 (M) incluyen óxido del metal, hidróxido del metal, cloruro del metal, fluoruro del metal, sulfato del metal, nitrato del metal, aluminato del metal y combinaciones de los mismos.

El agente direccionador de estructura (Q) comprende cationes N-ciclohexilmetil-N-etilpirrolidinio que tiene la siguiente estructura (1):



(1)

Catión N-ciclohexilmetil-N-etilpirrolidinio

Las fuentes adecuadas de Q son los hidróxidos y/o sales de los compuestos de amonio cuaternario relevantes.

La mezcla de reacción también puede contener semillas de un material de tamiz molecular, tal como SSZ-104, de una síntesis previa, deseablemente en una cantidad de 0.01 a 10.000 ppm en peso (por ejemplo, de 100 a 5000 ppm en peso) de la mezcla de reacción.

Para cada realización descrita aquí, la mezcla de reacción de tamiz molecular puede ser suministrada 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 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.

Cristalización y tratamiento postsíntesis

La cristalización del tamiz molecular se puede llevar a cabo en condiciones estáticas, rotativas o agitadas en un recipiente reactor adecuado, como por ejemplo frascos de polipropileno o autoclaves de acero inoxidable o con revestimiento de teflón, a una temperatura de 125°C a 200°C durante un tiempo suficiente para que se produzca la cristalización a la temperatura utilizada (por ejemplo, de 1 día a 21 días). La mezcla de reacción generalmente se hace reaccionar bajo presión autógena, u opcionalmente en presencia de un gas tal como nitrógeno.

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 centrifugación o filtración. Los cristales se lavan con agua y luego se secan para obtener los cristales de tamiz molecular sintetizados. La etapa de secado se realiza típicamente a una temperatura de menos de 200°C.

Como resultado del proceso de cristalización, el producto de tamiz molecular cristalino recuperado contiene dentro de su estructura de poros al menos una porción del agente direccionador de estructura utilizado en la síntesis.

El agente direccionador de estructura se elimina típicamente al menos parcialmente del tamiz molecular mediante calcinación antes de su uso. La calcinación consiste esencialmente en calentar el tamiz molecular que comprende el agente direccionador de estructura a una temperatura de 200°C a 800°C en presencia de un gas que contiene oxígeno, opcionalmente en presencia de vapor. El agente direccionador de estructura también se puede eliminar mediante técnicas de fotólisis como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 6,960,327.

En la medida deseada y dependiendo de la relación molar TO_2/X_2O_3 del tamiz molecular, cualquier catión en el tamiz molecular sintetizado puede reemplazarse de acuerdo con técnicas bien conocidas en el arte por intercambio iónico con otros cationes. Los cationes de reemplazo adecuados incluyen iones de metales, iones de hidrógeno, precursores de hidrógeno, por ejemplo, iones amonio y combinaciones de los mismos. Cationes de reemplazo de ejemplo son aquellos que adaptan la actividad catalítica para ciertas reacciones de conversión orgánica o para la conversión de al menos un compuesto que comprende al menos un enlace nitrógeno-oxígeno. Estos incluyen hidrógeno, metales de tierras raras y metales de los Grupos 2 a 15 de la Tabla Periódica de los Elementos.

Caracterización del tamiz molecular.

La nueva estructura de tamiz molecular SSZ-104 se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X (DRX) que, en la forma calcinada del tamiz molecular, incluye al menos los picos establecidos en la Tabla 2 más adelante y que, en la forma sintetizada del tamiz molecular incluye al menos los picos establecidos en la Tabla 3 más adelante.

Tabla 2

Picos característicos para SSZ-104 calcinado		
2-Theta[(a)]	d-Espaciamiento, nm	Intensidad relativa[(b)]
7.51	1.176	S
9.63	0.918	W
12.51	0.707	W
12.96	0.682	S
15.11	0.586	W
16.26	0.545	W

Picos característicos para SSZ-104 calcinado		
2-Theta[a]	d-Espaciamiento, nm	Intensidad relativa[b]
17.87	0.496	VS
19.90	0.459	S
20.79	0.427	VS
21.73	0.409	S
22.18	0.401	W
22.57	0.394	W
26.09	0.341	S
28.17	0.317	M
30.27	0.295	M
30.87	0.289	S
31.75	0.282	W
33.57	0.267	W
34.72	0.258	W

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

Tabla 3

Picos característicos para SSZ-104 sintetizado		
2-Theta[a]	d-espaciamiento, nm	Intensidad relativa[b]
7.51	1.177	S
9.70	0.911	W
12.48	0.709	W
12.97	0.682	S
15.14	0.585	W
16.22	0.546	W
17.74	0.500	VS
19.88	0.446	S
20.80	0.427	VS
21.66	0.410	S
22.01	0.404	W
22.54	0.394	W
26.08	0.341	S
28.18	0.316	M

Picos característicos para SSZ-104 sintetizado		
2-Theta[a]	d-espaciamiento, nm	Intensidad relativa[b]
30.21	0.296	M
30.92	0.289	S
33.42	0.268	W
34.72	0.258	W

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

Los patrones de difracción de rayos X en polvo presentados aquí se recolectaron mediante técnicas estándar. La radiación era radiación CuK_α. 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 (ajuste por señal de fondo), y d, el espacio interplanar correspondiente a las líneas registradas, se puede calcular.

Las variaciones menores en el patrón de difracción pueden resultar de variaciones en las relaciones molares de las especies estructurales 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. Pequeñas variaciones en el patrón de difracción también pueden resultar de variaciones en el compuesto orgánico utilizado en la preparación. 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.

En su forma calcinada, el tamiz molecular SSZ-104 tiene una composición química, que comprende la relación molar:

$$(x)X_2O_3:TO_2$$

en donde 0.01≤x≤0.2 (por ejemplo, 0.02≤x≤0.2, 0.03≤x≤0.2, 0.04≤x≤0.2, 0.05≤x≤0.2, 0.06≤x≤0.2, 0.07≤x≤0.2, 0.08≤x≤0.2 , 0.09≤x≤0.2, o 0.1≤x≤0.2); X es un elemento trivalente (por ejemplo, uno o más de B, Al, Ga y Fe, especialmente Al); y T es un elemento tetravalente (por ejemplo, uno o más de Si, Ge, Sn y Ti, especialmente Si).

En su forma anhidra y sintetizada, el tamiz molecular SSZ-104 tiene una composición química que comprende la relación molar:

$$(m)M:(q)Q:(x)X_2O_3:TO_2$$

en donde 0<m≤0.1; 0<q≤0.1; 0.01≤x≤0.2 (por ejemplo, 0.02≤x≤0.2, 0.03≤x≤0.2, 0.04≤x≤0.2, 0.05≤x≤0.2, 0.06≤x≤0.2, 0.07≤x≤0.2, 0.08≤x≤0.2, 0.09≤x≤0.2, o 0.1≤x≤0.2); M es un metal del Grupo 1 o 2; Q comprende cationes N-ciclohexilmetil-N-etilpirrolidinio; X es un elemento trivalente (por ejemplo, uno o más de B, Al, Ga y Fe, particularmente Al); y T es un elemento tetravalente (por ejemplo, uno o más de Si, Ge, Sn y Ti, particularmente Si). Como se usa en el presente documento, el término "tal como se sintetizó" se refiere al tamiz molecular en su forma después de la cristalización, antes de la eliminación del agente direccionador de estructura. El término "forma anhidra" como se usa en el contexto de la presente divulgación se refiere a un tamiz molecular sustancialmente desprovisto de agua adsorbida físicamente y adsorbida químicamente.

Procesos que utilizan SSZ-104

El tamiz molecular SSZ-104 se puede usar como adsorbente o como catalizador para catalizar una amplia variedad de procesos de conversión química que incluyen muchos de importancia comercial/industrial actual.

Antes de su uso en catálisis, el tamiz molecular SSZ-104 normalmente se formulará en composiciones catalíticas mediante combinación con otros materiales, tales como aglutinantes y/o materiales de matriz, que proporcionan dureza o actividad catalítica adicional al catalizador terminado.

Los materiales que pueden mezclarse con el tamiz molecular pueden ser diversos materiales inertes o catalíticamente activos. Estos materiales incluyen composiciones tales como caolín y otras arcillas, diversas formas de metales de tierras raras, otros componentes catalizadores sin zeolita, componentes catalíticos de zeolita, sol de

alúmina o alúmina, titania, zirconia, cuarzo, sílice o sol de sílice, y mezclas de los mismos. Estos componentes también son efectivos para reducir el coste total del catalizador, actuando como un disipador térmico para ayudar a proteger el catalizador del calor durante la regeneración, densificar el catalizador y aumentar la resistencia del catalizador. Cuando se mezcla con dichos componentes, la cantidad de tamiz molecular SSZ-104 contenida en el producto catalizador final varía de 1 a 90% en peso de la composición de catalizador total (por ejemplo, de 2 a 80% en peso de la composición de catalizador total).

Procesos de conversión orgánica

El tamiz molecular SSZ-104 puede ser útil como catalizador en procesos de conversión de compuestos orgánicos. Ejemplos de procesos de conversión orgánica que son catalizados efectivamente por SSZ-104, por sí mismo o en combinación con una o más sustancias catalíticamente activas que incluyen otros catalizadores cristalinos, incluyen aquellos que requieren un catalizador con actividad ácida.

El tamiz molecular SSZ-104 puede ser adecuado para su uso como catalizador en la conversión de compuestos oxigenados en olefinas. Como se usa en el presente documento, el término "oxigenados" se define para incluir, pero no se limita necesariamente a alcoholes alifáticos, éteres, compuestos de carbonilo (por ejemplo, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, carbonatos y similares), y también compuestos que contienen heteroátomos, tales como haluros, mercaptanos, sulfuros, aminas y mezclas de los mismos. La unidad estructural alifática contendrá normalmente de 1 a 10 átomos de carbono (por ejemplo, de 1 a 4 átomos de carbono). Los compuestos oxigenados particularmente adecuados son metanol, dimetil éter o mezclas de los mismos, especialmente metanol.

La conversión de los compuestos oxigenados se puede llevar a cabo con el compuesto oxigenado (por ejemplo, metanol) en la fase líquida o de vapor, en modo por lotes o continuo. Cuando se lleva a cabo en modo continuo, se puede usar una velocidad espacial por hora en peso (WHSV), basada en oxigenado, de 1 a 1000 h^{-1} (por ejemplo, 1 a 100 h^{-1}). Generalmente se requiere una temperatura elevada para obtener tasas de conversión económicas (por ejemplo, una temperatura entre 300°C y 600°C o entre 400°C y 500°C). El catalizador puede estar en un lecho fijo, o un lecho dinámico, por ejemplo, fluido o móvil.

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

Las olefinas producidas típicamente tienen de 2 a 30 átomos de carbono (por ejemplo, de 2 a 8 átomos de carbono, de 2 a 6 átomos de carbono, o de 2 a 4 átomos de carbono, y lo más preferiblemente son etileno y/o propileno).

Reducción de óxidos de nitrógeno

El tamiz molecular SSZ-104 puede usarse en un proceso catalítico que implica la conversión de al menos un compuesto que comprende al menos un enlace nitrógeno-oxígeno. Particularmente preferidos son los procesos en los que el tamiz molecular SSZ-104 se usa como catalizador y/o soporte de catalizador en un proceso de reducción catalítica selectiva (SCR). La reducción catalítica selectiva se refiere al proceso catalítico de reducción de óxidos de nitrógeno (NO_x) en una corriente de gas a dinitrógeno (N_2) usando un reductor nitrogenado.

El término "óxidos de nitrógeno" (NO_x), como se usa en el contexto de la presente divulgación, designa los óxidos de nitrógeno, especialmente monóxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2), peróxido de nitrógeno (NO_3), óxido de dinitrógeno (N_2O), trióxido de dinitrógeno (N_2O_3), tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) y pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5).

Los óxidos de nitrógeno que se reducen usando un catalizador que contiene un tamiz molecular SSZ-104 se pueden obtener por cualquier proceso (por ejemplo, como una corriente de gas residual). La combustión de cualquier combustible fósil genera cierto nivel de NO_x debido a las altas temperaturas y la disponibilidad de oxígeno y nitrógeno tanto del aire como del combustible. En una realización, la corriente de gas que contiene NO_x es un gas de escape de un motor de combustión interna.

Por lo tanto, la presente divulgación también se refiere a un proceso para reducir selectivamente óxidos de nitrógeno poniendo en contacto una corriente de gas que contiene NO_x con un catalizador que contiene un tamiz molecular SSZ-104 en condiciones reductoras adecuadas. El contacto de la corriente de gas con el catalizador que comprende el tamiz molecular SSZ-104 tiene lugar a una temperatura elevada en comparación con la temperatura ambiente, tal como una temperatura en el intervalo de 150°C a 700°C. La corriente de gas también contiene preferiblemente uno o más agentes reductores (por ejemplo, urea y/o amoníaco) que son activos en el proceso SCR cuando se ponen en contacto simultáneamente con el catalizador y el NO_x contenidos en la corriente de gas.

Para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno, el tamiz molecular SSZ-104 se puede usar en forma de un catalizador moldeado, preferiblemente como un catalizador moldeado en donde el tamiz molecular SSZ-104 se deposita en un portador refractario adecuado, tal como en un portador tipo "panal".

El tamiz molecular puede contener un metal de transición dentro o sobre él que es capaz de catalizar la reducción de los óxidos de nitrógeno. El metal de transición puede seleccionarse entre uno o más de cromo (Cr), manganeso (Mn), renio (Re), molibdeno (Mo), hierro (Fe), rutenio (Ru), cobalto (Co), rodio (Rh), iridio (Ir), níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt), cobre (Cu), plata (Ag) y zinc (Zn).

Se puede usar cualquier cantidad adecuada y efectiva de al menos un metal de transición en el catalizador. La cantidad total del metal de transición que puede incluirse en el tamiz molecular puede ser de 0.1 a 10% en peso (por ejemplo, 0.5 a 5% en peso), con base en el peso total del tamiz molecular.

La reducción de óxidos de nitrógeno puede llevarse a cabo en presencia de oxígeno o en ausencia de oxígeno.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustrativos están destinados a ser no limitativos.

Ejemplo 1

Síntesis de SSZ-104

En un revestimiento de teflón de 23 ml, se mezclaron y agitaron completamente 1.07 mmol de hidróxido de N-ciclohexilmetil-N-etilpirrolidinio, 0.83 g de solución de NaOH 1N, 1.56 g de solución de silicato de sodio y 0.27 g de zeolita Y (CBV300, Zeolyst International, SiO_2/Al_2O_3 relación molar= 5.1) hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. El revestimiento se tapó y se colocó dentro de un reactor de autoclave de acero Parr. El autoclave se fijó luego en un espetón giratorio (43 rpm) dentro de un horno calentado a 135°C durante 7-10 días. Los productos sólidos se recuperaron, se lavaron a fondo con agua desionizada y se secaron.

El producto resultante se analizó mediante XRD en polvo e indicó que el material es único.

Las Figuras 1(a), 1(b) y 1(c) son imágenes SEM del producto resultante con diferentes aumentos.

El producto tenía una relación molar SiO_2/Al_2O_3 de 7.6, según se determinó por análisis elemental por ICP.

Ejemplo 2

Calcinación de SSZ-104

El producto sintetizado del Ejemplo 1 se calcinó dentro de un horno de mufla bajo un flujo de aire calentado a 595°C a una velocidad de 1°C/minuto y se mantuvo a 595°C durante 5 horas, se enfrió y luego se analizó por XRD en polvo. El patrón XRD en polvo del tamiz molecular calcinado se muestra en la Figura 3 e indica que el material permanece estable después de la calcinación para eliminar el SDA orgánico.

Ejemplo 3

Análisis de volumen de microporos

El producto calcinado del Ejemplo 2 se sometió a un análisis de volumen de microporos usando N_2 como adsorbato y mediante el método BET. La zeolita en su forma de sodio exhibió un volumen de microporos de 0.18 cm^3/g e indica que el SSZ-104 tiene carácter microporoso. Después del intercambio iónico, la forma protonada de la zeolita tenía un volumen de microporos de 0.22 cm^3/g.

Ejemplo 4

Rendimiento de NO_x de SSZ-104 cargado con cobre

Se añadió una muestra de una forma NH_4^+ de SSZ-104 a una solución de acetato de cobre a temperatura ambiente para producir un tamiz molecular intercambiado con cobre. El tamiz molecular intercambiado con cobre se secó y calcinó a 500°C y dio como resultado un tamiz molecular que tenía aproximadamente 3% en peso de cobre con base en el peso del tamiz molecular.

El SSZ-104 cargado con cobre se aplicó luego como una capa de lavado a un núcleo de panal monolítico y se probó usando un equipo de Ensayo de Actividad de Catalizador Sintético (SCAT). La prueba se realizó bajo condiciones simuladas de gas de escape diésel, es decir, exponiendo el catalizador a un gas a una velocidad espacial de

50.000/hora, en donde la composición del gas fue de aproximadamente 350 ppm de NH_3 y NO, aproximadamente 14% en peso de O_2, aproximadamente 4.5% en peso de H_2O y aproximadamente 5% en peso de CO_2 en N_2. La temperatura de prueba varió de 150 a 500°C.

La muestra se probó para determinar su capacidad de conversión de NO_x (por ejemplo, en N_2 y O_2) en función de la temperatura. Los resultados se muestran en la Figura 2.

REIVINDICACIONES

1. Un tamiz molecular cristalino que tiene, en su forma calcinada, un patrón de difracción de rayos X que incluye los picos enumerados en la siguiente tabla:

2-Theta	d-Espaciamiento, nm	Intensidad relativa
7.51 ± 0.20	1.176	S
9.63 ± 0.20	0.918	W
12.51 ± 0.20	0.707	W
12.96 ± 0.20	0.682	S
15.11 ± 0.20	0.586	W
16.26 ± 0.20	0.545	W
17.87 ± 0.20	0.496	VS
19.90 ± 0.20	0.459	S
20.79 ± 0.20	0.427	VS
21.73 ± 0.20	0.409	S
22.18 ± 0.20	0.401	W
22.57 ± 0.20	0.394	W
26.09 ± 0.20	0.341	S
28.17 ± 0.20	0.317	M
30.27 ± 0.20	0.295	M
30.87 ± 0.20	0.289	S
31.75 ± 0.20	0.282	W
33.57 ± 0.20	0.267	W
34.72 ± 0.20	0.258	W.

2. El tamiz molecular de la reivindicación 1, que tiene una composición química que comprende la relación molar:

$$(x)X_2O_3:TO_2$$

en donde $0.01 \leq x \leq 0.2$; X es un elemento trivalente; y T es un elemento tetravalente.

3. El tamiz molecular de la reivindicación 2, en donde el elemento trivalente X incluye uno o más de B, Al, Ga y Fe; y el elemento tetravalente T incluye uno o más de Si, Ge, Sn y Ti.

4. El tamiz molecular de la reivindicación 2, en donde el elemento trivalente X incluye Al y el elemento tetravalente T incluye Si.

5. Un tamiz molecular cristalino que tiene, en su forma sintetizada, un patrón de difracción de rayos X que incluye los picos enumerados en la siguiente tabla:

2-Theta	d-Espaciamiento, nm	Intensidad relativa
7.51 ± 0.20	1.177	S
9.70 ± 0.20	0.911	W
12.48 ± 0.20	0.709	W
12.97 ± 0.20	0.682	S
15.14 ± 0.20	0.585	W
16.22 ± 0.20	0.546	W
17.74 ± 0.20	0.500	VS
19.88 ± 0.20	0.446	S
20.80 ± 0.20	0.427	VS
21.66 ± 0.20	0.410	S
22.01 ± 0.20	0.404	W
22.54 ± 0.20	0.394	W
26.08 ± 0.20	0.341	S
28.18 ± 0.20	0.316	M
30.21 ± 0.20	0.296	M
30.92 ± 0.20	0.289	S
33.42 ± 0.20	0.268	W
34.72 ± 0.20	0.258	W.

6. El tamiz molecular de la reivindicación 5, que tiene una composición química que comprende la relación molar:

$$(m)M:(q)Q:(x)X_2O_3:TO_2$$

en donde:

(a) $0<m<0.1$;

(b) $0<q\leq0.1$;

(c) $0.01\leq x\leq0.2$;

(d) M es un metal del Grupo 1 o 2;

(e) Q comprende cationes N-ciclohexilmetil-N-etilpirrolidinio;

(f) X es un elemento trivalente; y

(g) T es un elemento tetravalente.

7. El tamiz molecular de la reivindicación 6, en donde el elemento trivalente X incluye uno o más de B, Al, Ga y Fe; y el elemento tetravalente T incluye uno o más de Si, Ge, Sn y Ti.

8. El tamiz molecular de la reivindicación 7, en donde el elemento trivalente X incluye Al y el elemento tetravalente T incluye Si.

9. Un método para preparar el tamiz molecular de la reivindicación 5, que comprende:

(a) preparar una mezcla de reacción que contiene:

(1) una fuente de un óxido de un elemento tetravalente (T);

(2) una fuente de un óxido de un elemento trivalente (X);

(3) una fuente de un metal del Grupo 1 o 2 (M);

(4) iones hidróxido;

(5) un agente direccionador de estructura (Q) que comprende cationes N-ciclohexilmetil-N-etilpirrolidinio; y

(6) agua; y

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

10. El método de la reivindicación 9, en donde la mezcla de reacción comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

TO_2/X_2O_3	≥ 10
M/TO_2	0.05 a 1.00
Q/TO_2	0.05 a 0.50
OH/TO_2	0.10 a 1.00
H_2O/TO_2	15 a 60.

11. El método de la reivindicación 10, en donde la mezcla de reacción comprende, en términos de relaciones molares, lo siguiente:

TO_2/X_2O_3	15 a 100
M/TO_2	0.20 a 0.80

Q/TO_2	0.05 a 0.30
OH/TO_2	0.20 a 0.80
H_2O/TO_2	15 a 40.

2. Un proceso para convertir una materia prima que comprende un compuesto orgánico en un producto de conversión, comprendiendo el proceso poner en contacto la materia prima con un catalizador en condiciones de conversión del compuesto orgánico, comprendiendo el catalizador una forma activa del tamiz molecular de la reivindicación 1.

13. Un proceso para reducir selectivamente los óxidos de nitrógeno (NO_x), comprendiendo el proceso poner en contacto una corriente de gas que contiene NO_x con un catalizador que comprende el tamiz molecular de la reivindicación 1.

14. El proceso de la reivindicación 13, en donde el tamiz molecular contiene un metal de transición seleccionado de uno o más de Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu y Zn.

15. El proceso de la reivindicación 13, en donde la corriente de gas es una corriente de gas de escape de un motor de combustión interna.

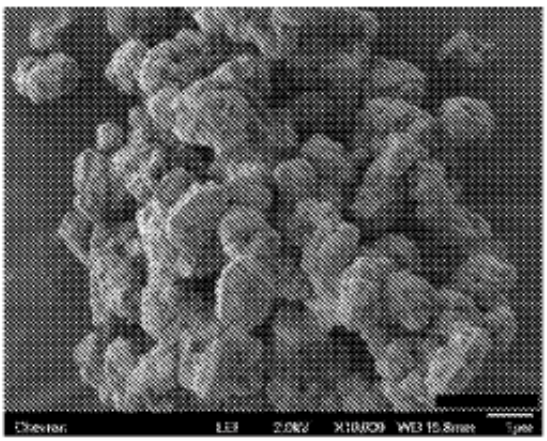


FIG. 1(a)

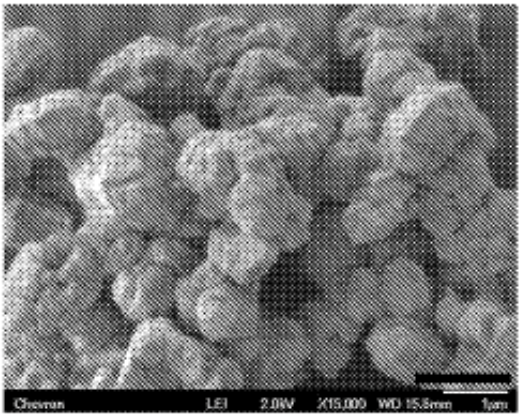


FIG. 1(b)

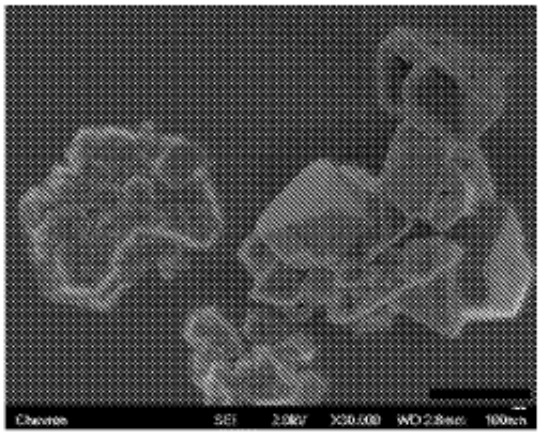


FIG. 1(c)

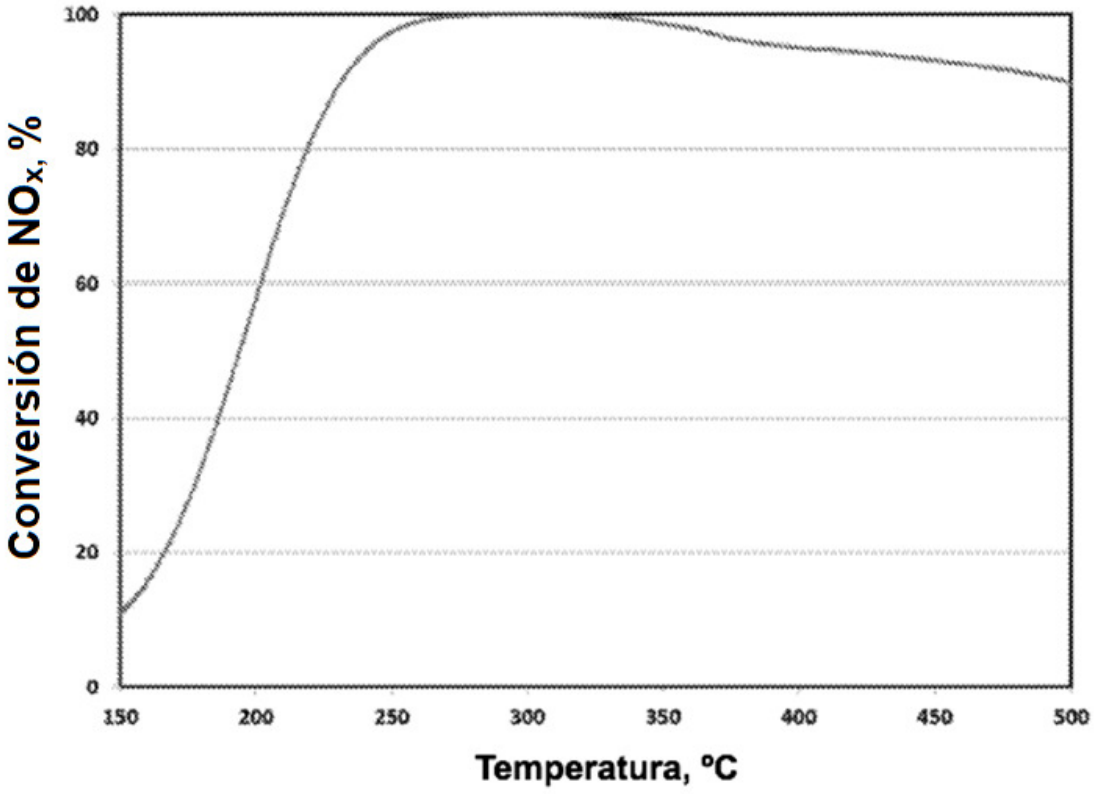

100
80
60
40
20
0
Conversión de NOx, %
150
200
250
300
350
400
450
500
Temperatura, ºC

FIG. 2