

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 508**

51 Int. Cl.:

C01B 39/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2012 PCT/US2012/052228**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2013 WO13028958**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2012 E 12825021 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 2748109**

54 Título: **Precursores de tamiz molecular y síntesis de una zeolita de tipo cabasita**

30 Prioridad:

25.08.2011 US 201161527312 P
23.08.2012 US 201213592726

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.03.2021

73 Titular/es:

BASF CORPORATION (100.0%)
100 Park Avenue
Florham Park, NJ 07932, US

72 Inventor/es:

MOINI, AHMAD;
ALERASOOL, SAEED y
PRASAD, SUBRAMANIAN

74 Agente/Representante:

VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester

ES 2 812 508 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

5 Precursores de tamiz molecular y síntesis de una zeolita de tipo cabasita

Campo técnico

10 La presente invención pertenece al campo de los tamices moleculares. Más particularmente, las modalidades de la invención se refieren a los métodos mejorados para la síntesis de tamices moleculares, y los catalizadores, los sistemas y los métodos para usar estos tamices moleculares como catalizadores en una variedad de procesos tales como la reducción de contaminantes en los gases de escape.

Antecedentes

15 Los tamices moleculares tales como las zeolitas se han usado ampliamente para catalizar una serie de reacciones químicas en las refinerías y las reacciones petroquímicas, y la catálisis, la adsorción, la separación y la cromatografía. Por ejemplo, con respecto a las zeolitas, se conocen bien en la técnica tanto las zeolitas sintéticas como las naturales y su uso para promover ciertas reacciones, que incluyen la conversión de metanol en olefinas (reacciones MTO) y la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno con un reductor como el amoníaco, la urea o un hidrocarburo en presencia de oxígeno. Las zeolitas son materiales cristalinos que tienen tamaños de poro bastante uniformes que, dependiendo del tipo de zeolita y el tipo y la cantidad de cationes incluidos en la red de zeolita, varían de aproximadamente 3 a 10 Angstroms de diámetro. Las zeolitas que tienen aberturas de poro de anillo de 8 miembros y unidades de construcción secundaria de doble anillo de seis miembros, particularmente aquellas que tienen estructuras en forma de caja, han encontrado recientemente interés en su uso como catalizadores SCR. Un tipo específico de zeolita que tiene estas propiedades es la cabasita (CHA), que es una zeolita de poro pequeño con aberturas de poro de anillo de 8 miembros (~3,8 Angstroms) accesible a través de su porosidad tridimensional. Una estructura similar a una caja resulta de la conexión de las unidades de construcción de doble anillo de seis miembros por anillos de 4.

30 Los catalizadores empleados en el proceso SCR idealmente deberían ser capaces de retener una buena actividad catalítica en el amplio intervalo de condiciones de temperatura de uso, por ejemplo, de 200 °C a 600 °C o más, bajo condiciones hidrotérmicas. Las condiciones hidrotérmicas a menudo se encuentran en la práctica, como durante la regeneración de un filtro de hollín, un componente del sistema de tratamiento de gases de escape usado para la eliminación de partículas.

35 Se conocen los catalizadores de zeolita promovidos por metales que incluyen, entre otros, los catalizadores de zeolita promovidos por hierro y cobre, para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco. La zeolita beta promovida por hierro (US 4,961,917) ha sido un catalizador comercial efectivo para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco. Desafortunadamente, se ha encontrado que, bajo condiciones hidrotérmicas severas, por ejemplo, las exhibidas durante la regeneración de un filtro de hollín con temperaturas localmente superiores a 700 °C, la actividad de muchas zeolitas promovidas por metales comienza a disminuir. Esta disminución a menudo se atribuye a la desaluminización de la zeolita y la consiguiente pérdida de centros activos que contienen metales dentro de la zeolita.

45 La síntesis de una zeolita varía de acuerdo con el tipo de estructura de la zeolita, pero generalmente, las zeolitas se sintetizan mediante el uso de un agente director de estructura, a veces denominado plantilla o plantilla orgánica, junto con fuentes de sílice y alúmina. El agente director de estructura puede estar en la forma de un catión orgánico, es decir, hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), o inorgánico, es decir, Na⁺ o K⁺. Durante la cristalización, las unidades tetraédricas de sílice-alúmina se organizan alrededor del SDA para formar la estructura deseada, y el SDA a menudo se incrusta dentro de la estructura de los poros de los cristales de la zeolita.

50 Las zeolitas de aluminosilicato promovidas por metales, particularmente promovidas por cobre, que tienen el tipo de estructura CHA y una relación molar de sílice a alúmina mayor que 2, particularmente aquellas que tienen una relación de sílice a alúmina mayor o igual que 5, 10 o 15 y menor que aproximadamente 1000, 500, 250, 100 y 50, han solicitado recientemente un alto grado de interés como catalizadores para la SCR de óxidos de nitrógeno en los motores de combustión pobre que usan reductores nitrogenados. Esto se debe a la amplia ventana de temperatura junto con la excelente durabilidad hidrotérmica de estos materiales, como se describe en la patente de los Estados Unidos núm. 7,601,662. Antes del descubrimiento de las zeolitas promovidas por metales que se describen en la patente de los Estados Unidos núm. 7,601,662, mientras que la literatura indicaba que se había propuesto una gran cantidad de zeolitas promovidas por metales en la literatura científica y de patentes para su uso como catalizadores SCR, cada uno de los materiales propuestos sufrió uno o ambos de los siguientes defectos: (1) pobre conversión de óxidos de nitrógeno a bajas temperaturas, por ejemplo 350 °C y menor; y (2) pobre estabilidad hidrotérmica marcada por una disminución significativa en la actividad catalítica en la conversión de óxidos de nitrógeno por SCR. Por lo tanto, la invención que se describe en la patente de los Estados Unidos núm. 7,601,662 abordó una necesidad imperiosa y sin resolver de proporcionar un material que proporcionaría la conversión de óxidos de nitrógeno a bajas

temperaturas y la retención de la actividad catalítica SCR después del envejecimiento hidrotérmico a temperaturas mayores que 650 °C.

5 El documento US 2010/0104500 A1 describe un método para preparar un material de zeolita mesoporosa que comprende la formación de partículas de silicato dopado con metal primario, ocluidas con plantilla, que tienen una estructura amorfa y la agregación de las partículas en aglomerados mesoporosos. El documento WO 03/020641 A1 describe las zeolitas que tienen una estructura cristalina de cabasita (CHA) y que tienen un tamaño de cristalito pequeño, los procesos que usan la CHA de cristalito pequeño como un catalizador, y los procesos de separación de gases que usan la CHA de cristalito pequeño. El documento WO 2011/064186 A1 describe un proceso para la preparación de las zeolitas que tienen estructura CHA. El documento WO 2005/104683 A2 describe las composiciones coloidales y los métodos de preparación de las mismas.

10 En vista del considerable interés en los tamices moleculares que tienen aberturas de poro de anillo de 8 miembros y unidades de construcción secundaria de doble anillo de seis miembros, particularmente aquellos que tienen el tipo de estructura CHA, existe un deseo continuo de mejorar el proceso de preparación de tales zeolitas.

Resumen

20 En una primera modalidad, un precursor de zeolita comprende partículas coloidales, cada partícula incluye alúmina, sílice y un primer agente director de estructura, las cantidades de alúmina, sílice y el primer agente director de estructura presente en una cantidad suficiente para formar una zeolita del tipo de estructura CHA que tiene aberturas de poro de anillo de 8 miembros y unidades de construcción secundaria de doble anillo de seis miembros, en donde el primer agente director de estructura comprende un compuesto sustituido con adamantilo, las partículas coloidales tienen una relación molar de SiO₂ a Al₂O₃ en el intervalo de 20 y 40, y la relación del primer agente director de estructura a la sílice es menor que 0,06.

25 Una segunda modalidad de la invención se refiere a un método para fabricar una zeolita del tipo de estructura CHA que tiene aberturas de poro de anillo de 8 miembros y unidades de construcción secundaria de doble anillo de seis miembros, el método que comprende proporcionar una solución de partículas coloidales que incluyen alúmina, sílice y un primer agente director de estructura, la solución coloidal que tiene un primer pH, y realizar un proceso de cristalización que incluye ajustar opcionalmente el pH de la solución coloidal y tratar hidrotérmicamente la solución coloidal para formar una zeolita del tipo de estructura CHA, en donde el primer agente director de estructura comprende un compuesto sustituido con adamantilo, las partículas coloidales tienen una relación molar de SiO₂ a Al₂O₃ en el intervalo de 20 y 40, y la relación del primer agente director de estructura a la sílice es menor que 0,06.

Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1 muestra los espectros de RMN de las muestras preparadas de acuerdo con el Ejemplo 7 (espectro marcado (b)) y el Ejemplo 8 (espectro marcado (a)).

Descripción detallada

35 Antes de describir varias modalidades ilustrativas de la invención, debe entenderse que la invención no se limita a los detalles de la construcción o las etapas del proceso establecidas en la siguiente descripción. La invención es capaz de otras modalidades y de practicarse o realizarse de varias maneras.

40 Las modalidades de la invención se dirigen a las zeolitas, los métodos para su preparación, los catalizadores que incluyen zeolitas, los sistemas de gases de escape y los métodos para reducir los contaminantes de los gases de escape mediante el uso de tales zeolitas. Las modalidades específicas se dirigen a las zeolitas que tienen aberturas de poro de anillo de 8 miembros y unidades de construcción secundaria de doble anillo de seis miembros, que tienen el siguiente tipo de estructura: CHA. De acuerdo con una o más modalidades, se apreciará que al definir las zeolitas por su tipo de estructura, se pretende incluir el tipo de estructura y cualquiera y todos los materiales de estructura isotípica tales como los materiales SAPO, ALPO y MeAPO que tienen el mismo tipo de estructura. En modalidades más específicas, la referencia a un tipo de estructura de zeolita de aluminosilicato limita el material a las zeolitas que no incluyen fósforo u otros metales sustituidos en la estructura. Por supuesto, las zeolitas de aluminosilicato pueden intercambiarse iónicamente posteriormente con uno o más metales promotores, tales como los metales del grupo hierro, cobre, cobalto, níquel, cerio o platino. Sin embargo, para ser claros, como se usa en la presente descripción, "zeolita de aluminosilicato" excluye los materiales de aluminio-fosfato tales como los materiales SAPO, ALPO y MeAPO, y el término más amplio "zeolita" pretende incluir los aluminosilicatos y los aluminofosfatos.

45 En general, el catalizador SCR basado en esa zeolita de aluminosilicato de cabasita debería presentar una actividad de conversión de NO_x comparable con los catalizadores del estado de la técnica obtenidos mediante la síntesis de múltiples etapas (intercambio de cobre en NH₄-cabasita). En general, el catalizador debe presentar buena actividad de conversión de NO_x a baja temperatura (conversión NO_x > 50 % a 200 °C) y buena actividad de conversión de NO_x a alta temperatura (conversión NO_x > 70 % a 450 °C). La actividad de NO_x se mide en condiciones de estado

de equilibrio en condiciones máximas de deslizamiento de NH_3 en una mezcla de gases de 500 ppm de NO , 500 ppm de NH_3 , 10 % de O_2 , 5 % de H_2O , equilibrio de N_2 a una velocidad espacial basada en el volumen de $80\,000\text{ h}^{-1}$.

5 Como se usa en esta descripción y en las reivindicaciones adjuntas, el término "forma Na^+ de cabasita" se refiere a la forma calcinada de esta zeolita sin ningún intercambio iónico. De esta forma, la zeolita generalmente contiene una mezcla de cationes Na^+ e H^+ en los sitios de intercambio. La fracción de los sitios ocupados por cationes de Na^+ varía según el lote de zeolita y la receta específica.

10 Un tamiz molecular puede ser zeolítico (zeolitas) o no zeolítico, y los tamices moleculares zeolíticos y no zeolíticos pueden tener la estructura cristalina de la cabasita, que también se conoce como la estructura CHA por la International Zeolite Association. La cabasita zeolítica incluye un mineral tectosilicato natural de un grupo de zeolita con una fórmula aproximada: $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (por ejemplo, silicato de calcio y aluminio hidratado). Se describen tres formas sintéticas de la cabasita zeolítica en "Zeolite Molecular Sieves", de D. W. Breck, publicado en 1973 por John Wiley & Sons, que se incorpora por la presente como referencia. Las tres formas sintéticas informadas por Breck son la zeolita K-G, que se describe en J. Chem. Soc., p. 2822 (1956), Barrer y otros; la zeolita D, que se describe en la patente británica núm. 868,846 (1961); y la zeolita R, que se describe en la patente de los Estados Unidos núm. 3,030,181, que se incorpora por la presente como referencia. La síntesis de otra forma sintética de la cabasita zeolítica, SSZ-13, se describe en la patente de los Estados Unidos núm. 4,544,538, que se incorpora por la presente como referencia. La síntesis de una forma sintética de un tamiz molecular no zeolítico que tiene la estructura cristalina de la cabasita, el silicoaluminofosfato 34 (SAPO-34), se describe en las patentes de los Estados Unidos núms. 4,440,871 y 7,264,789, que se incorporan por la presente como referencia. Un método para fabricar otro tamiz molecular no zeolítico sintético que tiene la estructura de la cabasita, SAPO-44, se describe en la patente de los Estados Unidos núm. 6,162,415, que se incorpora por la presente como referencia.

25 En modalidades específicas, los tamices moleculares que contienen cobre con la estructura CHA incluyen todas las composiciones de aluminosilicato, borosilicato, galosilicato, MeAPSO y MeAPO. Estos incluyen, pero no se limitan a, SSZ-13, SSZ-62, cabasita natural, zeolita K-G, Linde D, Linde R, LZ-218, LZ-235, LZ-236ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, ZYT-6, CuSAPO-34, CuSAPO-44 y CuSAPO-47. Sin embargo, en modalidades específicas, el material tendrá la composición de aluminosilicato, tal como SSZ-13 y SSZ-62, que excluiría las composiciones de borosilicato, galosilicato, MeAPSO, SAPO y MeAPO.

Síntesis convencional de zeolita de zeolitas de tipo CHA

35 En lo que puede denominarse una síntesis convencional de las zeolitas-metal alcalino (por ejemplo, Na^+ o K^+) que tienen la estructura CHA, una fuente de sílice, una fuente de alúmina y un agente director de estructura se mezclan bajo condiciones acuosas alcalinas. Las fuentes de sílice típicas incluyen varios tipos de sílice pirógena, sílice precipitada y sílice coloidal, así como también alcóxidos de silicio. Las fuentes de alúmina típicas incluyen boehmitas, pseudoboehmitas, hidróxidos de aluminio, sales de aluminio tales como sulfato de aluminio o aluminato de sodio y alcóxidos de aluminio. El hidróxido de sodio se añade típicamente a la mezcla de reacción. Un agente director de estructura típico para esta síntesis es el hidróxido de adamantil trimetilamonio, aunque otras aminas y/o sales de amonio cuaternarias pueden sustituirse o añadirse al último agente director. La mezcla de reacción se calienta en un recipiente a presión con agitación para producir el producto cristalino SSZ-13. Las temperaturas de reacción típicas están en el intervalo de 100 y 200 °C, y en modalidades específicas entre 135 y 170 °C. Los tiempos de reacción típicos son entre 1 hora y 30 días, y en modalidades específicas, entre 10 horas y 3 días.

45 Al finalizar la reacción, opcionalmente el pH se ajusta entre 6 y 10, y en modalidades específicas, entre 7 y 7,5, y el producto se filtra y se lava con agua. Puede usarse cualquier ácido para ajustar el pH, y en modalidades específicas se usa el ácido nítrico. Alternativamente, el producto puede centrifugarse. Pueden usarse aditivos orgánicos para ayudar con la manipulación y el aislamiento del producto sólido. El secado por pulverización es una etapa opcional en el procesamiento del producto. El producto sólido se trata térmicamente en aire o nitrógeno. Alternativamente, cada tratamiento con gas puede aplicarse en varias secuencias, o pueden aplicarse mezclas de gases. Las temperaturas de calcinación típicas están en el intervalo de 400 °C a 850 °C.

Opcionalmente, intercambio con NH_4 para formar NH_4 -cabasita:

55 Opcionalmente, la zeolita de metal alcalino obtenida es intercambiada con NH_4 para formar NH_4 -cabasita. El intercambio de iones NH_4 puede realizarse de acuerdo con diversas técnicas conocidas en la técnica, por ejemplo, Bleken, F.; Bjorgen, M.; Palumbo, L.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Lillerud, K.-P. y Olsbye, U. Topics in Catalysis 52, (2009), 218-228.

Síntesis de zeolitas de tipo CHA de acuerdo con las modalidades de la invención

65 De acuerdo con una o más modalidades, se proporcionan los métodos mejorados para la síntesis de zeolitas de tipo CHA, particularmente zeolitas de aluminosilicato de tipo CHA tales como SSZ-13 y SSZ-62. Se ha descubierto que mediante el uso de lo que puede denominarse un enfoque coloidal adaptado para la síntesis de zeolita, la cantidad del agente director de estructura usado puede reducirse drásticamente por kg de producto de zeolita obtenido

durante la síntesis. Como se apreciará, cualquier reducción en el costo de las materias primas, tales como la cantidad del costoso agente director de estructura, tendrá un impacto positivo significativo en el costo total de producción de este material. El enfoque coloidal adaptado usa un "coloide adaptado" para fabricar la zeolita, y el coloide adaptado contiene cantidades predeterminadas de sílice, alúmina y el agente director de estructura para fabricar la zeolita. Un beneficio alternativo es el uso de la plantilla normal, pero los atributos preferidos de la zeolita, tales como la cristalinidad mejorada, el tamaño del cristal y la morfología.

En una o más modalidades, "coloide" y otros términos similares que incluyen "coloidal", "sol" y similares se refieren a un sistema de dos fases que tiene una fase dispersa y una fase continua. Los coloides de la presente invención tienen una fase sólida dispersa o suspendida en una fase líquida continua o sustancialmente continua, típicamente una solución acuosa. Por lo tanto, el término "coloide" abarca ambas fases, mientras que "partículas coloidales" o "partículas" se refiere a la fase dispersa o sólida. En modalidades específicas, "coloide" y "coloidal" se refieren a una suspensión de partículas que tienen un tamaño de partícula promedio (D50) menor que aproximadamente 500 nm, específicamente, un tamaño de partícula promedio menor que aproximadamente 250 nm, y más específicamente, un tamaño de partícula promedio menor que aproximadamente 100 nm. En modalidades más específicas, el D50 de las partículas coloidales es menor que aproximadamente 100 nm, más específicamente menor que aproximadamente 50 nm, y en la mayoría de las modalidades específicas en el intervalo de aproximadamente 10 nm a 50 nm. En otras modalidades específicas, el D90 de las partículas coloidales es menor que aproximadamente 150 nm, por ejemplo, en el intervalo de 70 nm a 100 nm. Como se usa en la presente descripción, el D90 se refiere al tamaño de partícula del 90 % de las partículas, medido por técnicas de dispersión de luz, por ejemplo, dispersión dinámica de luz (DLS), más particularmente, mediante el uso de un Malvern Zetasizer, disponible de Malvern Instruments.

En una o más modalidades, "estable" significa que la fase sólida del coloide está presente, dispersa por todo el medio y estable en todo este intervalo de pH sin ningún precipitado. En modalidades específicas, "estable" puede referirse a un tamiz molecular coloidal o precursor de zeolita en el que la solución coloidal se mantiene sin ninguna precipitación o gelificación sustancial durante un período de tiempo dado, por ejemplo, al menos aproximadamente 1 día, 1 semana, 1 mes, 2 meses, 3 meses, 6 meses, 1 año o más.

En modalidades específicas, la zeolita está compuesta sustancialmente de alúmina y sílice y tiene una relación de sílice a alúmina en el intervalo de aproximadamente 1 a 1000, y en modalidades específicas de 1 a 500, y en modalidades más específicas de 10 a 300, 10 a 200, 10 a 100, 10 a 90, 10 a 80, 10 a 70, 10 a 60, 10 a 50, 10 a 40, 10 a 35 y 10 a 30 están dentro del alcance de la invención. En modalidades específicas, la zeolita es SSZ-13 y/o SSZ-62.

Por lo tanto, un aspecto de la invención se refiere a un precursor de zeolita que comprende partículas coloidales, cada partícula incluye alúmina, sílice y un primer agente director de estructura, las cantidades de alúmina, sílice y el primer agente director de estructura presentes en una cantidad suficiente para formar una zeolita que tiene la estructura cristalina CHA. Como se discutió anteriormente, una ruta de síntesis convencional de una zeolita de tipo CHA puede involucrar grandes cantidades del agente director de estructura tal que la relación del agente director de estructura a la sílice excede de 0,10, 0,15 y/o 0,20. De acuerdo con una o más modalidades de la invención, el precursor de zeolita que comprende las partículas coloidales que incluyen una fuente de alúmina, una fuente de sílice y el primer agente director de estructura contienen una cantidad del primer agente director de estructura tal que la relación del primer agente director de estructura a la sílice es menor que aproximadamente 0,20, 0,19, 0,18, 0,17, 0,16, 0,15, 0,14, 0,13, 0,12, 0,11, 0,10, 0,09, 0,08, 0,07, 0,06, 0,05, 0,04, 0,03 y 0,02 o menor.

El primer agente director de estructura comprende un compuesto sustituido con adamantilo, por ejemplo, un compuesto de adamantilamonio tal como un compuesto de N,N,N-adamantilamonio, específicamente, el catión adamantil trimetilamonio.

También puede incluirse un segundo agente director de estructura. Los compuestos de bencilo sustituidos pueden cumplir esta función. Un ejemplo específico es el catión bencil trimetilamonio. La cantidad de materia orgánica en el coloide puede corresponder a una relación R1/SiO₂ en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 0,1 y la relación R2/SiO₂ en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 0,1.

De acuerdo con una o más modalidades, los precursores coloidales que contienen las plantillas pueden tener los siguientes atributos:
Relación sílice a alúmina (SiO₂/Al₂O₃) en un intervalo deseado. El intervalo es de 20 a 40, por ejemplo, aproximadamente 30, es de interés.

Contenido de sólidos, definido como el peso total de sílice más alúmina en relación con el peso total de la solución coloidal de aproximadamente 5 % a 40 %, por ejemplo, 20 %, es de interés.

La plantilla orgánica (R) puede ser el catión adamantil trimetilamonio. Sin embargo, otras opciones, como las indicadas en las reivindicaciones son de interés.

La cantidad de materia orgánica en el coloide correspondió a la relación R/SiO₂ en el intervalo de aproximadamente 0,04 a 0,08, por ejemplo 0,055.

5 La fabricación del precursor coloidal puede lograrse de acuerdo con las técnicas que se describen en B.T. Holland, Transformation of mostly amorphous mesoscopic aluminosilicate colloids into high surface area mesoporous ZSM-5, Microporous and Mesoporous Materials 89 (2006) 291-299 y en la publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos núm. US2005/0234136 y la publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos núm. US2010/0104500.

10 Otros cationes tales como los cationes de sodio y amonio pueden estar presentes como se entenderá del Ejemplo 1.

Intercambio iónico de metales

15 En modalidades específicas, un ion metálico adecuado para promover la SCR de óxidos de nitrógeno se intercambia en el material de zeolita. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a cobre, hierro, cobalto, níquel, cerio, platino, paladio, rodio y las combinaciones de estos. En modalidades específicas, el cobre se intercambia con iones en la zeolita. El metal puede intercambiarse después de la fabricación de la zeolita. De acuerdo con una o más modalidades, al menos una parte del metal puede incluirse en el coloide adaptado tal que el coloide adaptado contenga el agente director de estructura, una fuente de sílice y una fuente de alúmina y una fuente de iones metálicos (por ejemplo, cobre). El metal puede asociarse con la zeolita de formas distintas al intercambio iónico. Intercambio de cobre en metal alcalino o NH₄-cabasita para formar metal-cabasita:

25 En modalidades específicas, el cobre se intercambia con iones en metal alcalino o NH₄-cabasita para formar Cu-cabasita. Cuando se usa acetato de cobre, la concentración de cobre de la solución líquida de cobre usada en el intercambio iónico de cobre está en modalidades específicas en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,4 molar, más específicamente en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,3 molar, incluso más específicamente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,25 molar, incluso más específicamente en el intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,225 molar e incluso más específicamente en el intervalo de aproximadamente 0,2.

35 De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el material de tamiz molecular (que puede ser material zeolítico o material no zeolítico) de la invención se usa en un proceso catalítico, por ejemplo, como un catalizador y/o soporte de catalizador, y más específicamente como un catalizador. En general, el material de tamiz molecular de la invención puede usarse como un catalizador y/o soporte de catalizador en cualquier proceso catalítico concebible, en donde los procesos implican la conversión de al menos un compuesto orgánico, más específicamente de compuestos orgánicos que comprenden al menos un enlace carbono - carbono y/o carbono - oxígeno y/o carbono - nitrógeno, más específicamente de compuestos orgánicos que comprenden al menos un enlace carbono - carbono y/o carbono - oxígeno, e incluso más específicamente de compuestos orgánicos que comprenden al menos un enlace carbono - carbono. En modalidades particularmente específicas de la presente invención, el material de tamiz molecular se usa como un catalizador y/o soporte de catalizador en una cualquiera o más de las reacciones de metanol a olefina (MTO), reacciones de etileno a propileno (ETP), así como también de la reacción conjunta de metanol y etileno (CME). Los procesos implican poner en contacto los compuestos con los catalizadores de acuerdo con las modalidades de la invención.

45 De acuerdo con una modalidad adicional de la presente invención, el material de tamiz molecular de la invención se usa en un proceso catalítico que implica la conversión de al menos un compuesto que comprende al menos un enlace nitrógeno - oxígeno. De acuerdo con una o más modalidades de la presente invención, el material de tamiz molecular se usa como un catalizador y/o soporte de catalizador en un proceso de reducción catalítica selectiva (SCR) para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno NO_x; para la oxidación de NH₃, en particular para la oxidación de deslizamiento de NH₃ en sistemas diésel; para la descomposición de N₂O. El término óxidos de nitrógeno, NO_x, como se usa en el contexto de la presente invención designa los óxidos de nitrógeno, especialmente el óxido de dinitrógeno (N₂O), el monóxido de nitrógeno (NO), el trióxido de dinitrógeno (N₂O₃), el dióxido de nitrógeno (NO₂), el tetróxido de dinitrógeno (N₂O₄), el pentóxido de dinitrógeno (N₂O₅), el peróxido de nitrógeno (NO₃). De acuerdo con modalidades particularmente específicas de la presente invención, el material de tamiz molecular usado en un proceso catalítico, que implica la conversión de al menos un compuesto que comprende al menos un enlace nitrógeno - oxígeno, comprende Cu y/o Fe, y más específicamente Cu. El proceso puede lograrse poniendo en contacto el compuesto con un catalizador de acuerdo con una modalidad de la invención.

60 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un método para reducir selectivamente los óxidos de nitrógeno NO_x poniendo en contacto una corriente que contiene NO_x con un catalizador que contiene el material de tamiz molecular de acuerdo con la presente invención en condiciones reductoras adecuadas; a un método para oxidar NH₃, en particular para oxidar el deslizamiento de NH₃ en sistemas diésel, poniendo en contacto una corriente que contiene NH₃ con un catalizador que contiene el material de tamiz molecular que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con la presente invención en condiciones de oxidación adecuadas; a un método de descomposición de N₂O poniendo en contacto una corriente que contiene N₂O con un catalizador que contiene el

material de tamiz molecular en condiciones de descomposición adecuadas; a un método de control de emisiones en sistemas de emisión avanzados, tales como los motores de encendido por compresión de carga homogénea (HCCI) al poner en contacto una corriente de emisión con un catalizador que contiene el material de tamiz molecular en condiciones adecuadas; a un proceso de craqueo catalítico fluido FCC en donde el material de tamiz molecular se emplea como aditivo; a un método para convertir un compuesto orgánico poniendo en contacto dicho compuesto con un catalizador que contiene el material de tamiz molecular en condiciones de conversión adecuadas; a un proceso de "fuente estacionaria" en donde se emplea un catalizador que contiene el material de tamiz molecular.

Por consiguiente, las modalidades de la presente invención también se refieren a un método para reducir selectivamente los óxidos de nitrógeno NO_x , en donde una corriente gaseosa que contiene óxidos de nitrógeno NO_x , específicamente que contiene también amoníaco y/urea, se pone en contacto con el material de tamiz molecular de acuerdo con la presente invención o el material de tamiz molecular obtenible u obtenido de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, en la forma de un catalizador moldeado, específicamente como un catalizador moldeado en donde el material de tamiz molecular se deposita en un soporte refractario adecuado, aún más específicamente en un soporte "panal de abeja".

Los óxidos de nitrógeno que se reducen mediante el uso de un catalizador que contiene el material de tamiz molecular obtenible u obtenido de acuerdo con las modalidades de la presente invención pueden obtenerse mediante cualquier proceso, por ejemplo, como una corriente de gas residual. Entre otros, pueden mencionarse las corrientes de gases residuales obtenidas en los procesos para producir ácido adípico, ácido nítrico, derivados de hidroxilamina, caprolactama, glioxal, metilglioxal, ácido glioxílico o en procesos para quemar materiales nitrogenados.

En modalidades específicas, el material de tamiz molecular o el material de tamiz molecular obtenible u obtenido de acuerdo con las modalidades de la presente invención se usa como un catalizador moldeado, aún más específicamente como un catalizador moldeado en donde el material de tamiz molecular se deposita en un soporte refractario adecuado, aún más específicamente en un soporte de "panal de abeja", para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno NO_x , es decir, para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno. En particular, la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno, en donde el material de tamiz molecular de acuerdo con una modalidad de la presente invención se emplea como material catalíticamente activo, se lleva a cabo en presencia de amoníaco o urea. Mientras que el amoníaco es el agente reductor de elección para las plantas de energía estacionarias, la urea es el agente reductor de elección para los sistemas SCR móviles. Típicamente, el sistema SCR está integrado en el diseño del motor y del vehículo y, también típicamente, contiene los siguientes componentes principales: catalizador SCR que contiene el material de tamiz molecular de acuerdo con una modalidad de la presente invención; un tanque de almacenamiento de urea; una bomba de urea; un sistema de dosificación de urea; un inyector/boquilla de urea; y una unidad de control respectiva.

Modalidades más específicas se refieren al uso de un catalizador que contiene el material de tamiz molecular de acuerdo con la presente invención o el material de tamiz molecular obtenible u obtenido de acuerdo con el proceso inventivo para la eliminación de óxidos de nitrógeno NO_x de los gases de escape de los motores de combustión interna, en particular los motores diésel, que funcionan en condiciones de combustión con aire superior al requerido para la combustión estequiométrica, es decir, en un modo de operación pobre.

Por lo tanto, las modalidades de la presente invención también se refieren a un método para eliminar los óxidos de nitrógeno NO_x de los gases de escape de los motores de combustión interna, en particular los motores diésel, que funcionan en condiciones de combustión con aire superior al requerido para la combustión estequiométrica, es decir, en condiciones pobres, en donde un catalizador que contiene el material de tamiz molecular de acuerdo con la presente invención o el material de tamiz molecular obtenible u obtenido de acuerdo con la presente invención se emplea como material catalíticamente activo.

Por lo tanto, las modalidades de la presente invención se refieren al uso del material de tamiz molecular de la invención, en particular en el campo de la catálisis y/o en el tratamiento de gases de escape, en donde dicho tratamiento de gases de escape comprende el tratamiento de gases de escape industriales y automotrices. En estas y otras aplicaciones, el material de tamiz molecular de la presente invención puede usarse a modo de ejemplo como un tamiz molecular, catalizador y/o soporte de catalizador.

Además, de acuerdo con las modalidades de la presente invención, el material de tamiz molecular se usa como una trampa molecular para compuestos orgánicos. En general, cualquier tipo de compuesto orgánico puede quedar atrapado en el material de tamiz molecular, en donde en modalidades específicas, el compuesto queda atrapado de forma reversible, de modo que luego puede liberarse del material de tamiz molecular, específicamente en donde se libera el compuesto orgánico, específicamente sin conversión de este, por un aumento de la temperatura y/o una disminución de la presión. Además, en modalidades específicas el material de tamiz molecular se usa para atrapar compuestos orgánicos cuyas dimensiones les permiten penetrar en el sistema microporoso de la estructura molecular. De acuerdo con otras modalidades adicionales de la presente invención, los compuestos atrapados se liberan bajo al menos una conversión parcial de estos a un derivado químico y/o a un producto de descomposición de este, específicamente a un producto de descomposición térmica de este.

Por lo tanto, también se describe el uso de un material de tamiz molecular como un tamiz molecular, catalizador, soporte de catalizador y/o como un adsorbente, en donde el material de tamiz molecular se usa específicamente como una trampa molecular para compuestos químicos, como un catalizador y/o como un soporte de catalizador.

5

Ejemplos

Ejemplo 1 - Preparación del precursor coloidal para la síntesis de zeolita

10 Se sintetiza un precursor coloidal que tiene una relación de sílice a alúmina predeterminada y una relación del agente director de estructura a la sílice predeterminada mediante el uso de una fuente de sílice, una fuente de alúmina y un primer agente director de estructura presentes en una cantidad suficiente para formar una zeolita que tiene la estructura cristalina CHA. Una fuente de sílice adecuada incluye el ácido silícico. Las fuentes de alúmina adecuadas incluyen clorhidrato de aluminio, hexahidrato de cloruro de aluminio, así como también otras fuentes solubles de aluminio. Un ejemplo de un primer agente director de estructura adecuado para formar una zeolita que tiene la estructura CHA es un compuesto sustituido con adamantilo, por ejemplo, un compuesto de adamantilamonio tal como un compuesto de N,N,N-adamantilamonio, específicamente, hidróxido de trimetil adamantilamonio. Luego se carga un recipiente del reactor con las cantidades adecuadas de las fuentes de alúmina y sílice y el agente director de estructura para proporcionar la relación de sílice a alúmina, y la relación de agente director de estructura a la sílice, deseadas. La cantidad de agua puede variarse para proporcionar un contenido de sólidos aceptable. El orden de adición al reactor puede variar, pero en general, es conveniente calentar en el intervalo de aproximadamente 75-120 °C, por ejemplo, 90-95 °C.

25 Opcionalmente, puede usarse un agente director de estructura secundario con el primer agente director de estructura para reducir la cantidad del primer agente director de estructura usado en la síntesis de zeolitas de acuerdo con una o más modalidades. Ejemplos adecuados incluyen el catión bencil trimetilamonio y los cationes cuaternarios basados en 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, así como también otros cationes cuaternarios sustituidos con adamantilo.

30 Opcionalmente, puede añadirse un metal promotor en la forma de catión multivalente, por ejemplo, de la serie de transición o una serie de tierras raras, que incluye, pero no se limita a hierro, cobre, cerio, cobalto, platino, en el coloide o más adelante. Las cantidades específicas de sílice y alúmina pueden variarse para proporcionar la relación deseada de sílice a alúmina para el producto final de zeolita. Las cantidades específicas proporcionadas inmediatamente a continuación son ilustrativas y no limitantes. Relaciones de sílice a alúmina que varían de 10 a 1000, y en modalidades específicas de 10 a 500, y en modalidades más específicas de 10 a 300, 10 a 200, 10 a 100, 10 a 90, 10 a 80, 10 a 70, 10 a 60, 15 a 50, 20 a 40, 25 a 35 están dentro del alcance de la invención.

Fuente de sílice

40 La fuente de sílice es el ácido silícico. El ácido silícico se produce haciendo pasar una solución que contiene 25,00 g de silicato de sodio en 57,37 g de agua DI a través de una columna que contiene la resina de intercambio catiónico, Dowex 650 C (H+). Se usan aproximadamente 40 ml de resina por 100 g de solución diluida de silicato de sodio.

Fuente de alúmina

45 Se usan 0,75 g de una solución al 50 % de clorhidrato de aluminio como fuente de alúmina.

Reacción

50 La solución de clorhidrato de aluminio se añade directamente a 40 g de una solución de ácido silícico al 8 %. Un recipiente reactor de cinco cuellos equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo se carga con 59,72 g de una solución al 1,03 % de solución de hidróxido de trimetil adamantilamonio y se calienta a 90 °C. A esto, se añade la solución de ácido silícico/clorhidrato de aluminio durante 1,25 h. Resulta una solución clara, que se calienta a reflujo durante 30 h. Opcionalmente, la solución de plantilla y la solución de ácido silícico/clorhidrato de aluminio pueden añadirse a una solución alcalina tal como NaOH diluido.

Ejemplos 2-5

60 Para los ejemplos 2-5, los precursores coloidales que contienen plantillas tenían los siguientes atributos:

Relación de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de aproximadamente 30 (el intervalo más amplio de 20 a 40 es relevante)
Contenido de sólidos, definido como el peso total de sílice más alúmina en relación con el peso total de la solución coloidal, de aproximadamente el 20 %.

65 La plantilla orgánica (R) fue el catión adamantil trimetilamonio.

La cantidad de materia orgánica en el coloide correspondió a una relación R/SiO₂ de aproximadamente 0,055.

Otros cationes tales como los cationes de sodio y amonio pueden estar presentes como se entenderá del Ejemplo 1.

5 Ejemplo 2

Se mezclaron 63 g de una plantilla coloidal que contenía el precursor con 63 g de agua desionizada. A esta mezcla se añadieron 0,25 g de solución de NaOH al 10 %. La solución final tenía un pH de 10,9. Esta solución coloidal se introdujo en una autoclave con agitación de 300 ml. Una vez que se selló la autoclave, la velocidad de agitación se ajustó a 250 rpm. La reacción se realizó a 170 °C durante 40 horas. Al final de este experimento, la autoclave se dejó enfriar. El producto se filtró y se lavó a fondo. Se identificó que la XRD del producto sólido tenía la estructura de zeolita CHA. El producto calcinado tenía un área superficial BET de 423 m²/g. Las imágenes de la microscopía electrónica de barrido (SEM) (mediante el uso de un haz de aproximadamente 5,0 KV y hasta 50 000 aumentos) mostraron cristales primarios uniformes muy pequeños (generalmente en el intervalo de 40 a 50 nm de diámetro) que formaron partículas (generalmente en el intervalo de 2 a 5 μm de diámetro) que formaron partículas de agregados más grandes (generalmente en el intervalo de 10 a 50 μm de diámetro).

Ejemplo 3

Se mezclaron 69,6 g de un coloide que contiene la plantilla con 69,6 g de agua desionizada. A esta mezcla se añadieron 0,55 g de solución de NaOH al 10 %. La solución final tenía un pH de 10,59. Esta solución coloidal se introdujo en una autoclave con agitación de 300 ml. Una vez que se selló la autoclave, la velocidad de agitación se ajustó a 250 rpm. La reacción se realizó a 170 °C durante 40 horas. Al final de este experimento, la autoclave se dejó enfriar. El producto se filtró y se lavó a fondo. Se identificó que la XRD del producto sólido tenía la estructura de zeolita CHA. El producto calcinado tenía un área superficial BET de 446 m²/g. Las imágenes de la microscopía electrónica de barrido (SEM) mediante el uso de un haz de aproximadamente 5,0 KV y hasta 50 000 aumentos) mostraron cristales primarios muy pequeños (generalmente en el intervalo de 40 a 50 nm de diámetro) que formaron partículas (generalmente en el intervalo de 2 a 5 μm diámetro) que formaron partículas de agregados más grandes (generalmente en el intervalo de 10 a 50 μm de diámetro).

Ejemplo 4

Se mezclaron 63 g de coloide que contiene la plantilla con 63 g de agua desionizada. A esta mezcla se añadieron 0,55 g de solución de NaOH al 10 %. La solución final tenía un pH de 10,8. Esta solución coloidal se introdujo en una autoclave con agitación de 300 ml. Una vez que se selló la autoclave, la velocidad de agitación se ajustó a 250 rpm. La reacción se realizó a 170 °C durante 40 horas. Al final de este experimento, la autoclave se dejó enfriar. El producto se filtró y se lavó a fondo. Se identificó que la XRD del producto sólido tenía la estructura de zeolita CHA. El producto calcinado tenía un área superficial BET de 420 m²/g.

40 Ejemplo 5

Se mezclaron 63 g de coloide que contiene la plantilla con 63 g de agua desionizada. A esta mezcla se añadieron 0,25 g de solución de NaOH al 10 %. La solución final tenía un pH de 10,7. Esta solución coloidal se introdujo en una autoclave con agitación de 300 ml. Una vez que se selló la autoclave, la velocidad de agitación se ajustó a 250 rpm. La reacción se realizó a 170 °C durante 40 horas. Al final de este experimento, la autoclave se dejó enfriar. El producto se filtró y se lavó a fondo. Se identificó que la XRD del producto sólido tenía la estructura de zeolita CHA. El producto calcinado tenía un área superficial BET de 394 m²/g.

Ejemplo 6

El coloide que contiene la plantilla tenía los siguientes atributos:
Relación de sílice a alúmina (SiO₂/Al₂O₃) de aproximadamente 30.

55 Contenido de sólidos, definido como el peso total de sílice más alúmina en relación con el peso total de la solución coloidal, de aproximadamente el 20 %.

Las plantillas orgánicas (R1 y R2) fueron el catión adamantil trimetilamonio y el catión bencil trimetilamonio, respectivamente.

60 La cantidad de materia orgánica en el coloide correspondió a una relación R1/SiO₂ de aproximadamente 0,04 y una relación R2/SiO₂ de aproximadamente 0,04 (un intervalo más amplio de 0,03 a 0,05 para R1/SiO₂ y R2/SiO₂ es relevante para estos experimentos, aunque incluso los intervalos más amplios son de interés en general).

65 Se mezclaron 65 g de un coloide que contiene la plantilla con 65 g de agua desionizada. A esta mezcla se añadieron 0,55 g de solución de NaOH al 10 %. La solución final tenía un pH de 11,0. Esta solución coloidal se introdujo en una autoclave con agitación de 300 ml. Una vez que se selló la autoclave, la velocidad de agitación se ajustó a 250 rpm.

La reacción se realizó a 170 °C durante 40 horas. Al final de este experimento, la autoclave se dejó enfriar. El producto se filtró y se lavó a fondo. Se identificó que la XRD del producto sólido tenía la estructura de zeolita CHA.

Ejemplo 7

Un precursor coloidal como se caracterizó en los Ejemplos 2-6 se caracterizó adicionalmente y se analizó mediante el uso de la resonancia magnética nuclear (RMN).

Los experimentos de RMN se realizaron en un espectrómetro Varian Unity INOVA de 400 MHz mediante el uso de una sonda de RMN de ángulo mágico giratorio Chemagnetics. Las muestras de gel (aproximadamente 50 microlitros) se cargaron en rotores de circonio de 4 mm a prueba de fugas. Típicamente, se obtuvieron 2048 exploraciones mediante el uso de un ancho de pulso de 1 microsegundo y un retraso de relajación de 1-5 segundos en condiciones estáticas. Se usó como referencia una solución acuosa de nitrato de aluminio (1 molar) ajustada a 0 ppm.

Como referencia de antecedente, se sabe por la literatura que un espectro de RMN de aluminio-27 de soluciones de aluminosilicato puede exhibir cinco resonancias en los siguientes intervalos de cambios de frecuencia: 80-78, 77-73, 72-67, 66-62 y 61-51 ppm, asignadas, respectivamente, a q^0 , q^1 , q^2 , q^3 y q^4 , donde q representa el entorno tetraédrico de AlO_4 y el superíndice se refiere al número de puentes de siloxano. Véase, por ejemplo, J. W. Akitt, W. Gessner, Aluminium-27 Nuclear Magnetic Resonance Investigations of Highly Alkaline Aluminate Solutions. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984, 147-148; R. K. Harris, J. Parkinson, A. Samadi-Maybodi, W. Smith, "Exchange Reactions in Aluminosilicate Solutions", Chem. Commun. 1996, 593-594; y E. A. Eilertsen, M. Haouas, A. B. Pinar, N. D. Hould, R. F. Lobo, K.P. Lillerud, F. Taulelle, "NMR and SAXS Analysis of Connectivity of Aluminum and Silicon Atoms in the Clear Sol Precursor of SSZ-13 Zeolite", Chem. Mater. 2012, 24, 571-578.

Se analizó un precursor de zeolita coloidal representativo de la presente invención con las partículas coloidales compuestas de sílice, alúmina y cationes de adamantil trimetilamonio.

Ejemplo comparativo 8-Análisis de RMN

Se preparó un precursor representativo de un enfoque tradicional de síntesis de zeolita mediante la mezcla de los siguientes ingredientes:

- 12,6 g de NaOH al 50 %
- 58,52 g de agua desionizada destilada
- 20,16 g de isopropóxido de aluminio
- 97,68 g de hidróxido de adamantil trimetilamonio (solución al 20,5 %)
- 237,6 g de sílice coloidal AS-40.

El análisis de RMN se realizó de acuerdo con el Ejemplo 7.

Ejemplo 9-Datos de RMN

La Figura 1 compara los espectros de RMN representativos del precursor coloidal del Ejemplo 7 y el precursor de aluminosilicato tradicional del Ejemplo 8. El cambio de frecuencia de 78,2 ppm en el precursor de aluminosilicato tradicional se asigna a especies q^0 , mientras que el cambio de frecuencia de 51 en el precursor coloidal se asigna a especies q^4 . La reorientación molecular más rápida en la escala de tiempo de RMN da una resonancia estrecha (ancho completo a la mitad del máximo = 200 ± 5 Hz) y es consistente con la asignación a especies monoméricas q^0 , posiblemente $Al(OH)_4^-$ carga compensada por Na^+ y el catión de la plantilla. El aumento del ancho de línea (ancho completo a la mitad del máximo = 1390 ± 30 Hz) es indicativo de un movimiento molecular más lento y/o un aumento en el gradiente de campo eléctrico de las entidades más grandes tales como las especies q^4 (por ejemplo, $Al(OSiO_3)_4$). El pico menor (< 0,5 %) cerca de cero ppm se atribuye al aluminio en el entorno de AlO_6 .

Ejemplo 10

El coloide que contiene la plantilla tenía los siguientes atributos:
Relación de sílice a alúmina (SiO_2/Al_2O_3) de 25,39.

Contenido de sólidos, definido como el peso total de sílice más alúmina en relación con el peso total de la solución coloidal, de aproximadamente 22,62 %.

La plantilla orgánica (R) fue el catión adamantil trimetilamonio.

La cantidad de materia orgánica en el coloide correspondió a una relación R/ SiO_2 de aproximadamente 0,055.

5 Se mezclaron 638 g del coloide que contiene la plantilla con 638 g de agua desionizada. La solución final tenía un pH de 10,6. Esta solución coloidal se introdujo en una autoclave con agitación de 2 l. Una vez que se selló la autoclave, la velocidad de agitación se ajustó a 250 rpm. La reacción se realizó a 170 °C durante 40 horas. Al final de este experimento, la autoclave se dejó enfriar. El producto se filtró y se lavó a fondo. Se identificó que la XRD del producto sólido tenía la estructura de zeolita CHA. El producto tenía un área superficial BET de 488 m²/g.

10 La referencia a lo largo de esta descripción a "una modalidad", "ciertas modalidades" o "una o más modalidades" significa que un rasgo, estructura, material o característica particular que se describe en conexión con la modalidad se incluye en al menos una modalidad de la invención. Por lo tanto, las apariciones de las frases tales como "en una o más modalidades", "en ciertas modalidades" o "en una modalidad" en varios lugares a lo largo de esta descripción no se refieren necesariamente a la misma modalidad de la invención. Además, los rasgos, las estructuras, los materiales o las características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más modalidades.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un precursor de zeolita que comprende partículas coloidales, cada partícula incluye alúmina, sílice y un primer agente director de estructura, las cantidades de alúmina, sílice y el primer agente director de estructura presentes en una cantidad suficiente para formar una zeolita del tipo de estructura CHA que tiene aberturas de poro de anillo de 8 miembros y unidades de construcción secundaria de doble anillo de seis miembros, en donde el primer agente director de estructura comprende un compuesto sustituido con adamantilo, las partículas coloidales tienen una relación molar de SiO_2 a Al_2O_3 en el intervalo de 20 y 40, y la relación del primer agente director de estructura a la sílice es menor que 0,06.
- 10 2. El precursor de zeolita de la reivindicación 1, en donde la relación del agente director de estructura a la sílice es menor que 0,04, preferiblemente menor que 0,02.
- 15 3. El precursor de zeolita de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el primer agente director de estructura comprende un compuesto de adamantilamonio, con la máxima preferencia el catión trimetil adamantilamonio.
- 20 4. El precursor de zeolita de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la solución coloidal es estable a temperatura ambiente durante al menos 30 días, tiene un pH menor que 12 u 11 y contiene un metal adicional seleccionado de hierro, cobre, cerio, cobalto, platino y las combinaciones de estos.
- 25 5. El precursor de zeolita de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde las partículas coloidales tienen un tamaño de partícula promedio menor que 100 nm, preferiblemente en el intervalo de 10 nm a 50 nm.
- 30 6. El precursor de zeolita de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que comprende además un segundo agente director de estructura, preferiblemente un compuesto sustituido con bencilo.
- 35 7. El precursor de zeolita de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que tiene un pico de resonancia magnética nuclear (RMN) de aluminio-27 en el intervalo de cambio de frecuencia de 77-50 ppm con el ancho completo a la mitad del máximo de 100 a 2000 Hz.
- 40 8. Un método para fabricar una zeolita del tipo de estructura CHA que tiene aberturas de poro de anillo de 8 miembros y unidades de construcción secundaria de doble anillo de seis miembros, el método que comprende proporcionar una solución de partículas coloidales que incluye alúmina, sílice y un primer agente director de estructura, la solución coloidal tiene un primer pH y realizar un proceso de cristalización que incluye opcionalmente ajustar el pH de la solución coloidal y tratar hidrotérmicamente la solución coloidal para formar una zeolita del tipo de estructura CHA, en donde el primer agente director de estructura comprende un compuesto sustituido con adamantilo, las partículas coloidales tienen una relación molar de SiO_2 a Al_2O_3 en el intervalo de 20 y 40, y la relación del primer agente director de estructura a la sílice es menor que 0,06.
- 45 9. El método de la reivindicación 8, en donde la solución coloidal se forma en un primer recipiente de reacción y el proceso de cristalización se realiza hasta 6 meses después de formar la solución coloidal, preferiblemente en un segundo recipiente de reacción.
- 50 10. El método de la reivindicación 8 o 9, en donde antes del proceso de cristalización, la solución coloidal tiene un pH menor que 11 o 12 y el tratamiento hidrotérmico de la solución coloidal incluye calentar la solución coloidal a una temperatura superior a 100 °C.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que incluye la etapa de tratar hidrotérmicamente la solución coloidal para formar una zeolita.

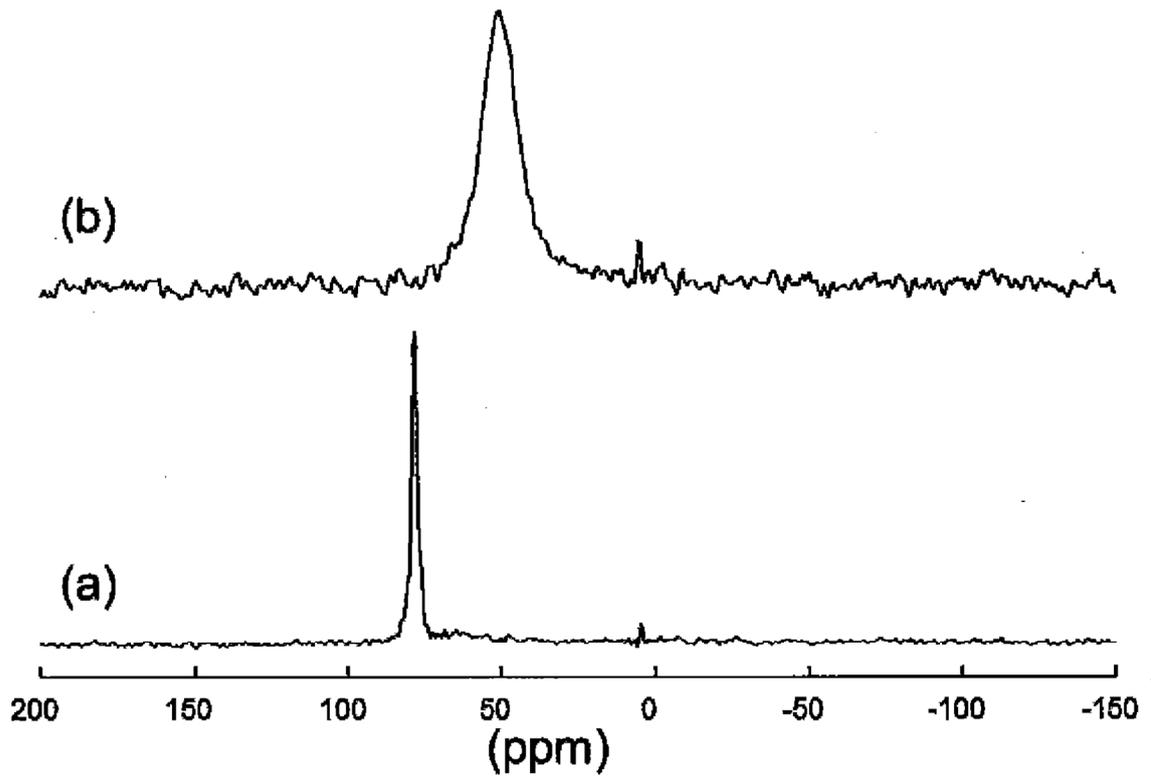


Figura 1