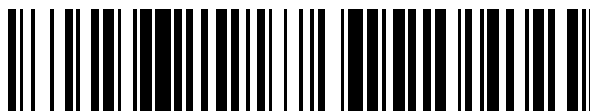


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 650**

51 Int. Cl.:

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2013 PCT/EP2013/075785**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14090698**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2013 E 13801583 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2931406**

54 Título: **Método en un solo recipiente para la síntesis de CU-SSZ-13**

30 Prioridad:

12.12.2012 DK 201200784

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

03.02.2020

73 Titular/es:

**UMICORE AG & CO. KG (100.0%)
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang, DE**

72 Inventor/es:

**MARIN, MANUEL, MOLINER;
FRANCO, RAQUEL, MARTÍNEZ;
CANÓS, AVELINO, CORMA y
THØGERSEN, JOAKIM, REIMER**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 739 650 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 en un solo recipiente para la síntesis de CU-SSZ-13

5 La presente invención se refiere a un método para la preparación directa de la zeolita SSZ-13 que contiene átomos de cobre. Este nuevo método requiere la combinación específica de un complejo de cobre con poliamina y una molécula orgánica adicional, que actúa como agente orgánico de dirección de la estructura (OSDA).

10 Los materiales de Cu-SSZ-13 sintetizados según la presente metodología se pueden usar como catalizadores para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx.

15 Las zeolitas son materiales microporosos formados por tetraedros de TO₄ (T=Si, Al, P, Ti, Ge, Sn...) interconectados por átomos de oxígeno que crean poros y cavidades de forma y tamaño uniforme en la gama de dimensiones moleculares (3-15 Å).

20 La primera zeolita sintética fue descrita por Barrer en 1948. [Barrer, J. Chem. Soc. 127 (1948)]. Desde este descubrimiento, se han hallado más de 200 nuevas estructuras zeolíticas, conteniendo todas ellas diferentes arquitecturas de poro (<http://www.iza-online.org/>). Así, las zeolitas se pueden clasificar según el tamaño de sus poros, cuyas aberturas de anillo están delimitadas por un número de átomos de T. En este sentido, las zeolitas con tamaño de poro pequeño tienen aberturas de 8 átomos de T, las zeolitas con tamaño de poro intermedio tienen aberturas de 10 átomos de T, y las zeolitas con tamaño de poro grandes tienen aberturas con de 12 átomos de T y, finalmente, las zeolitas con tamaño de poro extra grande tienen aberturas con más de 12 átomos de T.

25 Estos materiales cristalinos microporosos se han aplicado ampliamente como excelentes catalizadores en numerosos procesos químicos. El uso de una zeolita con propiedades fisicoquímicas específicas en un proceso químico concreto dependerá directamente del tipo de reactivos y productos involucrados en el proceso (tales como el tamaño, la forma, la hidrofobicidad, etc.), y también de las condiciones de reacción. Por una parte, la naturaleza de los reactivos y los productos afectará a la difusión de dichas moléculas en el interior de los poros y cavidades de la zeolita y, en consecuencia, será fundamental la selección de la zeolita con la topología de poro adecuada para los productos químicos implicados en la reacción. Por otra parte, la zeolita debe ser estable tanto estructural como químicamente en las condiciones de reacción requeridas.

30 La formación de óxidos de nitrógeno (NOx) durante la combustión de combustibles fósiles se ha convertido en un verdadero problema ambiental, ya que se trata de una de los principales contaminantes del aire. La reducción catalítica selectiva (RCS) de los NOx mediante amoniaco ha aparecido como un eficiente control de las emisiones.

35 Iwamoto y col. descubrieron que las zeolitas con cobre intercambiado, que incluyen Beta y ZSM-5, eran catalizadores activos para el RCS de los NOx [Iwamoto y col. J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1986, 1272]. Desafortunadamente, estas zeolitas con tamaño de poro medio y grande tienen baja estabilidad hidrotérmica cuando reaccionan bajo las duras condiciones necesarias para la RCS de los NOx (presencia de vapor a altas temperaturas).

40 En los últimos años se ha descrito que algunas zeolitas que contienen cobre de tamaño de poro pequeño muestran una estabilidad hidrotérmica mucho mejor que las zeolitas de poro grande [Bull, y col. patente US-7.601.662 (2009); Moliner, y col. PCT/EP2012/057795; Korhonen, y col, Chem. Commun., 2011, 47, 800]. Esta mayor estabilidad hidrotérmica se puede explicar por la coordinación de los átomos de cobre con la unidad de doble anillo de seis miembros (D6R) presente en las grandes cavidades de estas zeolitas de poro pequeño, como sugieren Fickel y Lobo [J. Phys. Chem. C., 2010, 114, 1633].

45 De todas las zeolitas de poro pequeño descritas, la estructura CHA ha recibido mucha atención. Este material está formado por un sistema tridimensional de poros pequeños (8 átomos de T) que contienen grandes cavidades con jaulas D6R en su estructura.

50 La forma de silicoaluminato de CHA, la zeolita SSZ-13, se describió por primera vez por Zones en 1985 [patente-4.544.538 (1985)]. En esta patente original, se notificaron varios OSDA para la preparación de SSZ-13, tales como N,N,N-trimetil-1-adamantamonio, N-metil-3-quinuclidinol y N,N,N-trimetil-2-amonio exonorborano. Como se observa en la bibliografía, el OSDA preferido para la síntesis de SSZ-13 es N,N,N-trimetil-1-adamantamonio.

55 Recientemente, investigadores de Chevron han sintetizado la SSZ-13 usando como OSDA una mezcla de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio y benciltrimetilamonio [Zones, patente US-20080075656 (2008)] o usando como único molde el benciltrimetilamonio [Miller y Yuen, patente US-8.007.764 (2011)].

60 Como se ha descrito, las zeolitas de poro pequeño con Cu sustituido son excelentes catalizadores para la de los NOx con amoniaco o hidrocarburos en presencia de oxígeno. La forma convencional de las zeolitas que contienen metales (Me-zeolita) se consigue mediante procedimientos de intercambio de iones metálicos posterior a la síntesis. En este sentido, se necesitan varias etapas para conseguir la Me-zeolita tal como la síntesis hidrotérmica del silicoaluminato, calcinación para eliminar el OSDA, la transformación a la forma NH₄ en caso necesario, intercambio de iones metálicos y, finalmente,

calcinación para obtener la Me-zeolita final. Todas estas etapas contribuyen a aumentar el coste global del material. Las síntesis “en un solo recipiente” o síntesis directa de metalosilicoaluminatos podría mejorar considerablemente la economía de su preparación ya que se evitarían la mayoría de las etapas anteriormente mencionadas, lo que convierte la fabricación de estos materiales preparados directamente en algo muy atractivo para la industria. Se pueden encontrar en la bibliografía muy pocos ejemplos relacionados con la síntesis directa de la zeolita SSZ-13 que contiene cobre.

Por una parte, artículos recientes de Xiao y col. describen la síntesis “en un solo recipiente” de Cu-SSZ-13 usando como único molde un complejo de cobre-amina [Chem. Commun, 2011, 47, 9783; Chin. J. Catal. 2012, 33, 92]. En sus trabajos, los investigadores usaron un complejo de cobre de Cu^{2+} con tetraetilenpentamina (TEPA) como OSDA con el objetivo principal de introducir especies de cobre catiónicas en las jaulas de SSZ-13 después de la eliminación de sustancias orgánicas por calcinación. Sin embargo, de los ejemplos descritos en estos artículos, puede observarse que las relaciones Si/Al conseguidas en los sólidos finales son muy bajas (intervalo entre 4-7). Estas bajas relaciones Si/Al pueden producir procesos de desaluminación irreversibles en la zeolita y, en consecuencia, la desactivación del catalizador cuando se somete a ensayo en condiciones de reacción realistas y duras (la RCS de los NO_x requiere alta temperatura y vapor de agua). Así, como tendencia general, cuanto mayor sea la relación Si/Al, mejor será la estabilidad hidrotérmica. Además, los diferentes ejemplos de Cu-SSZ-13 notificados por Xiao y col. muestran condiciones de carga de Cu similares ($\text{Cu/Si} = 0,09-0,10$) a pesar de que el contenido teórico en los geles era diferente ($\text{Cu/Si} = 0,08-0,2$). Por tanto, el control de la relación Si/Al y el control del contenido de Cu no es factible usando la metodología basada en el complejo Cu-TEPA como el único OSDA para la preparación de SSZ-13.

Por otra parte, los investigadores de BASF han notificado la síntesis directa de SSZ-13 que contiene Cu usando mezclas específicas de OSDAs junto con una solución acuosa de Cu y amoniaco [Trukhan y col. patente US-2011/0076229 (2011)]. Como puede verse en todos los ejemplos de esta patente, el método notificado por los investigadores de BASF para preparar la síntesis en un solo recipiente de Cu-SSZ-13 siempre requiere la combinación específica de dos cationes de amonio orgánicos (tales como N,N,N-trimetil-1-adamantamonio y benciltrimetilamonio, N,N,N-trimetil-1-adamantamonio y tetrametilamonio, o benciltrimetilamonio y tetrametilamonio), y la adición de un complejo organometálico formado haciendo reaccionar amoniaco con una sal de cobre.

El principal objeto de la presente invención es proporcionar un proceso mejorado para la preparación en un solo recipiente del silicoaluminato SSZ-13 que contiene átomos de cobre adicionales en la estructura. El proceso mejorado implica una sencilla combinación de un complejo de cobre-poliamina con una molécula orgánica adicional y única que actúa como OSDA capaz de actuar como molde de la zeolita SSZ-13. Siguiendo esta sencilla combinación de un complejo de cobre con la molécula orgánica adicional es posible dirigir la síntesis “en un solo recipiente” de Cu-SSZ-13 en una amplia variedad de relaciones Si/Al y tener un contenido de Cu controlado en la zeolita final. Este nuevo método mejora claramente las propiedades fisicoquímicas de los materiales de Cu-SSZ-13 conseguidos siguiendo el procedimiento de Xiao [Chem. Commun, 2011, 47, 9783; Chin. J. Catal. 2012, 33, 92] y, por otra parte, simplifica el método de preparación notificado por los investigadores de BASF ya que se necesita solamente un OSDA y, además, se evita el uso de amoniaco.

En consecuencia, es este aspecto de la invención más amplio, la invención proporciona un proceso para la síntesis directa de Cu-SSZ-13 que comprende las siguientes etapas:

(i) preparar una mezcla que contiene agua, al menos una fuente de silicio, al menos una fuente de Al, al menos una fuente de Cu, al menos una poliamina para complejar con el Cu, y un único componente OSDA seleccionado de los cationes N,N,N-trimetil-1-adamantamonio, o benciltrimetilamonio, uno o más precursores incluidos cationes alcalinos [Alc] y aniones fluoruro [F] para obtener una mezcla de síntesis final que tenga la siguiente composición molar:



en donde

a está en el intervalo de 0,007 a 0,16;

b está en el intervalo de 0,001 a 0,6;

c está en el intervalo de 0,001 a 0,6;

d está en el intervalo de 0,001 a 2;

e está en el intervalo de 1 a 200;

f está en el intervalo de 0 a 1; y

g está en el intervalo de 0 a 1;

(ii) tratar hidrotérmicamente la mezcla de síntesis final a una temperatura de 80-200 °C hasta la formación de un material cristalino de Cu-SSZ-13; y

(iii) recuperar el material cristalino de Cu-SSZ-13.

La introducción de cantidades diferentes de un Cu-complejo, tal como Cu-TEPA, con una molécula orgánica adicional capaz de dirigir la SSZ-13, tal como N,N,N-trimetil-1-adamantamonio o benciltrimetilamonio, permite la fabricación directa de la zeolita Cu-SSZ-13 con un contenido de Cu y una relación de Si/Al controlados. De manera interesante, estas moléculas Cu-complejo permanecen intactas dentro de los cristales de SSZ-13 así preparados después de cristalización según lo revelado en la espectroscopía UV-Vis (véase la Figura 2) proporcionan especies catiónicas de cobre fuera de la estructura después de la calcinación.

En la etapa (i) del proceso de la invención, se pueden emplear todas las posibles fuentes de silicio, aluminio y cobre en la preparación de Cu-SSZ-13.

Adicionalmente, se puede usar cualquier poliamina o mezclas de diferentes moléculas de poliaminas capaces de formar una estructura compleja con los átomos de cobre, esto incluye aminas primarias, secundarias o terciarias.

Las poliaminas preferidas son tetraetilenpentamina, trietilentetramina, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano y 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano.

La mezcla de síntesis final en la etapa (i) comprende preferiblemente las siguientes composiciones molares:

SiO_2 : a Al_2O_3 : b Cu: c Poliamina: d OSDA: e H_2O : f Alc: g F, en donde

a está en el intervalo de 0,01 a 0,06; más preferiblemente está en el intervalo de 0,015 a 0,05, y más preferiblemente en el intervalo de 0,02 a 0,05;

b está en el intervalo de 0,01 a 0,4, y más preferiblemente en el intervalo de 0,02 a 0,2;

c está en el intervalo de 0,01 a 0,4, y más preferiblemente en el intervalo de 0,02 a 0,2;

d está en el intervalo de 0,05 a 1, y más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 0,7;

e está en el intervalo de 2 a 100, y más preferiblemente en el intervalo de 2 a 50;

f está en el intervalo de 0 a 0,6, y más preferiblemente en el intervalo de 0 a 0,5; y

g está en el intervalo de 0 a 0,6, y más preferiblemente en el intervalo de 0 a 0,5.

La etapa de cristalización (ii) en el proceso de la invención se realiza mediante tratamiento hidrotérmico en un autoclave, en condiciones estáticas o dinámicas. La temperatura preferida está en el intervalo de 100 a 200 °C, más preferiblemente en el intervalo de 130 a 175 °C. El tiempo de cristalización preferido está en el intervalo de 6 horas a 50 días, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 días y más preferiblemente en el intervalo de 2 a 15 días. Se debe tener en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden proceder de diferentes fuentes, y dependiendo de esto, pueden variar los tiempos y las condiciones de cristalización.

Para facilitar la síntesis, los cristales de SSZ-13 se pueden añadir a la mezcla de síntesis como semillas en cantidades de hasta un 25 % en peso respecto al total de óxidos. Estos se pueden añadir antes o durante la cristalización del Cu-SSZ-13.

Tras la etapa de cristalización, los cristales de Cu-SSZ-13 se separan del licor madre. Los sólidos se pueden lavar y separar del licor madre por decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación, o cualquier otra técnica de separación sólido-líquido.

El proceso de la presente invención puede además comprender una etapa de eliminación de la sustancia orgánica ocluida en el interior del material, cuando el objetivo es producir el material cristalino calcinado. Esto se puede llevar a cabo mediante extracción y/o tratamiento térmico a temperaturas superiores a 25 °C durante un período de tiempo entre 2 minutos y 25 horas.

El material producido por la invención se puede aglomerar según técnicas conocidas. También se pueden usar en diferentes procesos.

La RCS de los NO_x en donde el tamiz molecular preparado según la presente invención se utiliza como catalizador en presencia de un reductor, como amoniaco, urea, y/o hidrocarburo, se ilustra en los ejemplos siguientes.

La actividad catalítica del catalizador de tamiz molecular se resume en la Tabla 3, más adelante.

EjemplosEjemplo 1: Síntesis de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio

5 29,6 g de 1-Adamantamina (Sigma-Aldrich) y 64 g de carbonato de potasio (Sigma-Aldrich) se mezclaron con 320 ml de cloroformo. En este punto, 75 g de yoduro de metilo se añadieron gota a gota, mientras la reacción se agitaba en un baño de hielo. La reacción se mantuvo durante 5 días en agitación a temperatura ambiente. La mezcla se filtró y se lavó con dietil éter y el sólido resultante se extrajo adicionalmente con cloroformo. El producto final es yoduro de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio. Esta sal de yoduro se intercambia con aniones usando una resina de intercambio iónico para conseguir la forma de hidróxido.

Ejemplo 2: Síntesis directa de "Cu-SSZ13-1" en medio OH

15 159 mg de una solución acuosa al 20 % de sulfato de cobre(II) (98 % en peso, Alfa) se mezcló con 36 mg de tetraetilenpentamina (TEPA, 99 % en peso, Aldrich), y se mantuvo en agitación durante 2 horas. Posteriormente se añadieron 1041 mg de una solución acuosa de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMA₃DA, 16 % en peso), y 95 mg de una solución acuosa de hidróxido sódico (20 % en peso) y se mantuvo en agitación durante 15 minutos. A continuación se introdujeron 21 mg de hidróxido de aluminio (66 % en peso, Sigma-Aldrich) y 607 mg de sílice coloidal (Ludox AS40, 40 % en peso, Aldrich) en la mezcla de síntesis, y se mantuvo en agitación el tiempo necesario para evaporar el disolvente hasta la concentración del gel deseada. La composición final del gel fue SiO₂: 0,033 Al₂O₃: 0,049 Cu(TEPA)²⁺: 0,19 TMA₃DA: 0,12 NaOH: 18,3 H₂O.

25 El gel se transfirió a un autoclave con un revestimiento de teflón, y se calentó a una temperatura de 150 °C durante 14 días en condiciones estáticas. Después de la cristalización hidrotérmica, la muestra se filtró y se lavó con abundante cantidad de agua destilada, y finalmente se secó a 100 °C.

30 El sólido se caracterizó mediante difracción de rayos X en polvo (PXRD), obteniéndose el patrón PXRD característico del material SSZ-13 (véase Cu-SSZ13-1 en la Figura 1). El análisis químico del sólido resultante indica relaciones Si/Al y Cu/(Si+Al) de 13,9 y 0,03, respectivamente (véase la Tabla 1). De manera interesante, las moléculas Cu-complejo permanecen intactas dentro de los cristales de SSZ-13 así preparados (véase el Cu-SSZ13-1 en la Figura 2) y las imágenes SEM revelan un tamaño promedio del cristal de 4-7 μm (véase Cu-SSZ13-1 en la Figura 3).

35 El SSZ-13 que contenía Cu se calcinó a 550 °C en aire para eliminar los restos orgánicos incluidos en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 3: Síntesis directa de "Cu-SSZ13-2" en medio OH

40 325 mg de una solución acuosa al 20 % de sulfato de cobre(II) (98 % en peso, Alfa) se mezcló con 74 mg de tetraetilenpentamina (TEPA, 99 % en peso, Aldrich) y se mantuvo en agitación durante 2 horas. Posteriormente se añadieron 535 mg de una solución acuosa de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMA₃DA, 16 % en peso), y 161 mg de una solución acuosa de hidróxido sódico (20 % en peso) y se mantuvo en agitación durante 15 minutos. A continuación se introdujeron 21 mg de hidróxido de aluminio (66 % en peso, Sigma-Aldrich) y 614 mg de sílice coloidal (Ludox AS40, 40 % en peso, Aldrich) en la mezcla de síntesis, y se mantuvo en agitación el tiempo necesario para evaporar el disolvente hasta la concentración del gel deseada. La composición final del gel fue SiO₂: 0,033 Al₂O₃: 0,10 Cu(TEPA)²⁺: 0,10 TMA₃DA: 0,20 NaOH: 19,1 H₂O.

50 El gel se transfirió a un autoclave con un revestimiento de teflón y se calentó a una temperatura de 150 °C durante 14 días en condiciones estáticas. Después de la cristalización hidrotérmica, la muestra se filtró y se lavó con abundante cantidad de agua destilada, y finalmente se secó a 100 °C.

55 El sólido se caracterizó mediante difracción de rayos X en polvo (PXRD), obteniéndose el patrón PXRD característico del material SSZ-13 (véase Cu-SSZ13-2 en la Figura 1). El análisis químico del sólido resultante indica relaciones Si/Al y Cu/(Si+Al) de 14,2 y 0,06, respectivamente (véase la Tabla 1). De manera interesante, las moléculas Cu-complejo permanecen intactas dentro de los cristales de SSZ-13 así preparados (véase el Cu-SSZ13-2 en la Figura 2) y las imágenes SEM revelan un tamaño promedio del cristal de 4-7 μm (véase Cu-SSZ13-2 en la Figura 3).

60 El SSZ-13 que contenía Cu se calcinó a 550 °C en aire para eliminar los restos orgánicos incluidos en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 4: Síntesis directa de "Cu-SSZ13-3" en medio OH

65 143 mg de una solución acuosa al 20 % de sulfato de cobre(II) (98 % en peso, Alfa) se mezcló con 33 mg de tetraetilenpentamina (TEPA, 99 % en peso, Aldrich), y se mantuvo en agitación durante 2 horas. Posteriormente se añadieron 951 mg de una solución acuosa de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMA₃DA, 16 % en peso), y 143 mg de una solución acuosa de hidróxido sódico (20 % en peso) y se mantuvo en agitación durante

15 minutos. A continuación se introdujeron 18 mg de hidróxido de aluminio (66 % en peso, Sigma-Aldrich) y 511 mg de sílice coloidal (Ludox AS40, 40 % en peso, Aldrich) en la mezcla de síntesis, y se mantuvo en agitación el tiempo necesario para evaporar el disolvente hasta la concentración del gel deseada. La composición final del gel fue SiO₂: 0,034 Al₂O₃: 0,051 Cu(TEPA)²⁺: 0,22 TMaDA: 0,21 NaOH: 20,7 H₂O.

5 El gel se transfirió a un autoclave con un revestimiento de teflón y se calentó a una temperatura de 150 °C durante 14 días en condiciones estáticas. Después de la cristalización hidrotérmica, la muestra se filtró y se lavó con abundante cantidad de agua destilada, y finalmente se secó a 100 °C.

10 El sólido se caracterizó mediante difracción de rayos X en polvo (PXRD), obteniéndose el patrón PXRD característico del material SSZ-13 (véase Cu-SSZ13-3 en la Figura 1). El análisis químico del sólido resultante indica relaciones Si/Al y Cu/(Si+Al) de 10,6 y 0,06, respectivamente (véase la Tabla 1).

15 El SSZ-13 que contenía Cu se calcinó a 550 °C en aire para eliminar los restos orgánicos incluidos en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 5: Síntesis directa de “Cu-SSZ13-4” en medio OH

20 278 mg de una solución acuosa al 20 % de sulfato de cobre(II) (98 % en peso, Alfa) se mezcló con 64 mg de tetraetilenpentamina (TEPA, 99 % en peso, Aldrich), y se mantuvo en agitación durante 2 horas. Posteriormente se añadieron 941 mg de una solución acuosa de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMaDA, 16 % en peso), y 141 mg de una solución acuosa de hidróxido sódico (20 % en peso) y se mantuvo en agitación durante 15 minutos. A continuación se introdujeron 17 mg de hidróxido de aluminio (66 % en peso, Sigma-Aldrich) y 531 mg de sílice coloidal (Ludox AS40, 40 % en peso, Aldrich) en la mezcla de síntesis, y se mantuvo en agitación el tiempo necesario para evaporar el disolvente hasta la concentración del gel deseada. La composición final del gel fue SiO₂: 0,032 Al₂O₃: 0,095 Cu(TEPA)²⁺: 0,21 TMaDA: 0,20 NaOH: 21,7 H₂O.

25 El gel se transfirió a un autoclave con un revestimiento de teflón y se calentó a una temperatura de 150 °C durante 14 días en condiciones estáticas. Después de la cristalización hidrotérmica, la muestra se filtró y se lavó con abundante cantidad de agua destilada, y finalmente se secó a 100 °C.

30 El sólido se caracterizó mediante difracción de rayos X en polvo (PXRD), obteniéndose el patrón PXRD característico del material SSZ-13 (véase Cu-SSZ13-4 en la Figura 1). El análisis químico del sólido resultante indica relaciones Si/Al y Cu/(Si+Al) de 11,2 y 0,08, respectivamente (véase la Tabla 1). De manera interesante, las moléculas Cu-complejo permanecen intactas dentro de los cristales de SSZ-13 así preparados (véase el Cu-SSZ13-4 en la Figura 2) y las imágenes SEM revelan un tamaño promedio del cristal de 4-7 μm (véase Cu-SSZ13-4 en la Figura 3).

35 El SSZ-13 que contenía Cu se calcinó a 550 °C en aire para eliminar los restos orgánicos incluidos en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 6: Síntesis directa de “Cu-SSZ13-5” en medio OH

40 60 mg de una solución acuosa al 20 % de sulfato de cobre(II) (98 % en peso, Alfa) se mezcló con 76 mg de una solución acuosa al 20 % en peso de 1,4,8,11-tetraazacicotetradecano (ciclám, 99 % en peso, Aldrich) y se mantuvo en agitación durante 2 horas. Posteriormente se añadieron 442 mg de una solución acuosa de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMaDA, 14,4 % en peso), y 58 mg de una solución acuosa de hidróxido sódico (20 % en peso) y se mantuvo en agitación durante 15 minutos. A continuación se introdujeron 8,2 mg de hidróxido de aluminio (66 % en peso, Sigma-Aldrich) y 226 mg de sílice coloidal (Ludox AS40, 40 % en peso, Aldrich) en la mezcla de síntesis, y se mantuvo en agitación el tiempo necesario para evaporar el disolvente hasta la concentración del gel deseada. La composición final del gel fue SiO₂: 0,035 Al₂O₃: 0,05 Cu(ciclám)²⁺: 0,20 TMaDA: 0,20 NaOH: 20,4 H₂O.

45 El gel se transfirió a un autoclave con un revestimiento de teflón, y se calentó a una temperatura de 150 °C durante 12 días en condiciones estáticas. Después de la cristalización hidrotérmica, la muestra se filtró y se lavó con abundante cantidad de agua destilada, y finalmente se secó a 100 °C.

50 El sólido se caracterizó mediante difracción de rayos X en polvo (PXRD), obteniéndose el patrón PXRD característico del material SSZ-13 (véase Cu-SSZ13-5 en la Figura 4).

55 El SSZ-13 que contenía Cu se calcinó a 550 °C en aire para eliminar los restos orgánicos incluidos en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 7: Síntesis directa de “Cu-SSZ13-6” en medio OH

60 60 mg de una solución acuosa al 20 % de sulfato de cobre(II) (98 % en peso, Alfa) se mezcló con 11 mg de trietilentetramina (TETA, 99 % en peso, Aldrich) y se mantuvo en agitación durante 2 horas. Posteriormente se añadieron 246 mg de una solución acuosa de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMaDA, 14,4 % en

peso), y 60,8 mg de una solución acuosa de hidróxido sódico (20 % en peso) y se mantuvo en agitación durante 15 minutos. A continuación se introdujeron 8,6 mg de hidróxido de aluminio (66 % en peso, Sigma-Aldrich) y 285,2 mg de sílice coloidal (Ludox AS40, 40 % en peso, Aldrich) en la mezcla de síntesis, y se mantuvo en agitación el tiempo necesario para evaporar el disolvente hasta la concentración del gel deseada. La composición final del gel fue SiO₂: 0,03 Al₂O₃: 0,04 Cu(TEPA)²⁺: 0,1 TMaDA: 0,2 NaOH: 15 H₂O.

El gel se transfirió a un autoclave con un revestimiento de teflón, y se calentó a una temperatura de 150 °C durante 12 días en condiciones estáticas. Después de la cristalización hidrotérmica, la muestra se filtró y se lavó con abundante cantidad de agua destilada, y finalmente se secó a 100 °C.

El sólido se caracterizó mediante difracción de rayos X- en polvo (PXRD), obteniéndose el patrón PXRD característico del material SSZ-13 (véase Cu-SSZ13-6 en la Figura 4).

El SSZ-13 que contenía Cu se calcinó a 550 °C en aire para eliminar los restos orgánicos incluidos en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 8: Síntesis directa de “Cu-SSZ13-7” en medio F

198 mg de una solución acuosa al 20 % de sulfato de cobre(II) (98 % en peso, Alfa) se mezcló con 47 mg de tetraetilenpentamina (TEPA, 99 % en peso, Aldrich), y se mantuvo en agitación durante 2 horas. Posteriormente se añadieron 1335 mg de una solución acuosa de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMaDA, 16 % en peso) y se mantuvo en agitación durante 15 minutos. A continuación se introdujeron en la mezcla de síntesis 16 mg de hidróxido de aluminio (66 % en peso, Sigma-Aldrich) y 740 mg de sílice coloidal (Ludox AS40, 40 % en peso, Aldrich) y se mantuvo en agitación. A continuación, 377 mg de una solución acuosa de fluoruro de amonio (10 % en peso, Aldrich) se introdujo en el gel y se agitó el tiempo necesario para evaporar el disolvente hasta la concentración deseada del gel. La composición final del gel fue SiO₂: 0,02 Al₂O₃: 0,05 Cu(TEPA)²⁺: 0,20 TMaDA: 0,20 F: 3,0 H₂O.

El gel se transfirió a un autoclave con un revestimiento de teflón y se calentó a una temperatura de 150 °C durante 14 días en condiciones estáticas. Después de la cristalización hidrotérmica, la muestra se filtró y se lavó con abundante cantidad de agua destilada, y finalmente se secó a 100 °C.

El sólido se caracterizó mediante difracción de rayos X- en polvo (PXRD), obteniéndose el patrón PXRD característico del material SSZ-13 (véase Cu-SSZ13-7 en la Figura 4). El análisis químico del sólido resultante indica relaciones Si/Al y Cu/(Si+Al) de 23,7 y 0,01, respectivamente (véase la Tabla 1).

El SSZ-13 que contenía Cu se calcinó a 550 °C en aire para eliminar los restos orgánicos incluidos en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 9: Síntesis directa de “Cu-SSZ13-8” en medio F

128 mg de una solución acuosa al 20 % de sulfato de cobre(II) (98 % en peso, Alfa) se mezcló con 30 mg de tetraetilenpentamina (TEPA, 99 % en peso, Aldrich) y se mantuvo en agitación durante 2 horas. Posteriormente se añadieron 1682 mg de una solución acuosa de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMaDA, 16 % en peso) y se mantuvo en agitación durante 15 minutos. A continuación se introdujeron en la mezcla de síntesis 17 mg de hidróxido de aluminio (66 % en peso, Sigma-Aldrich) y 476 mg de sílice coloidal (Ludox AS40, 40 % en peso, Aldrich) y se mantuvo en agitación. A continuación, 473 mg de una solución acuosa de fluoruro de amonio (10 % en peso, Aldrich) se introdujo en el gel y se agitó el tiempo necesario para evaporar el disolvente hasta la concentración deseada del gel. La composición final del gel fue SiO₂: 0,034 Al₂O₃: 0,05 Cu(TEPA)²⁺: 0,40 TMaDA: 0,40 F: 3,7 H₂O.

El gel se transfirió a un autoclave con un revestimiento de teflón y se calentó a una temperatura de 150 °C durante 14 días en condiciones estáticas. Después de la cristalización hidrotérmica, la muestra se filtró y se lavó con abundante cantidad de agua destilada, y finalmente se secó a 100 °C.

El sólido se caracterizó mediante difracción de rayos X- en polvo (PXRD), obteniéndose el patrón PXRD característico del material SSZ-13 (véase Cu-SSZ13-8 en la Figura 4). El análisis químico del sólido resultante indica relaciones Si/Al y Cu/(Si+Al) de 13,1 y 0,02, respectivamente (véase la Tabla 1).

El SSZ-13 que contenía Cu se calcinó a 550 °C en aire para eliminar los restos orgánicos incluidos en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 10: Ensayos catalíticos de RSC de NOx en diferentes Cu-SSZ13 sintetizados mediante la presente invención.

La actividad de las muestras para la reducción catalítica de NOx se estudió en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo de 2,2 cm de diámetro y 53 cm de longitud. En un experimento típico, el catalizador se preparó con un tamaño de partícula de 0,25-0,42 mm. Se introdujo en el reactor, se calentó a 550 °C (véanse las condiciones de reacción en la Tabla 2) y se mantuvo a estas temperaturas durante una hora bajo corriente de nitrógeno. Después de esto, se

ajustó la temperatura de reacción deseada, y se introdujo la alimentación del reactor. La RCS de los NOx se estudió usando NH₃ como reductor. El NOx presente en los gases de salida del reactor se analizaron continuamente mediante un detector de quimiluminiscencia (Thermo 62C). Los resultados catalíticos se resumen en la Tabla 3.

5 *Tabla 1:* Análisis químicos de materiales de Cu-SSZ-13 sintetizados en la presente invención

Muestra	Si/Al	Cu/(Si+Al)
Cu-SSZ13-1	13,9	0,03
Cu-SSZ13-2	14,2	0,06
Cu-SSZ13-3	10,6	0,06
Cu-SSZ13-4	11,2	0,08
Cu-SSZ13-7	23,7	0,01
Cu-SSZ13-8	13,1	0,02

Tabla 2: Condiciones de reacción para los RCS de NOx.

<i>Caudal total de gas (ml/min)</i>	300
<i>Carga de catalizador (mg)</i>	40
<i>Concentrado de NO (ppm)</i>	500
<i>Concentración de NH₃ (ppm)</i>	530
<i>Concentración de O₂ (%)</i>	7
<i>Concentración de H₂O (%)</i>	5
<i>Intervalo de temperatura del ensayo (°C)</i>	170-550

10

Tabla 3: Conversión de NOx (%) a varias temperaturas (200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 °C) usando diversos materiales de Cu-SSZ-13 sintetizados según la metodología presentada en la presente invención.

Conversión de NOx (%) a diferentes temperaturas							
	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
Cu-SSZ13-1	46	87	97	99	97	94	87
Cu-SSZ13-2	61	96	99	100	97	91	86
Cu-SSZ13-4	58	85	91	96	91	87	79

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la síntesis directa de Cu-SSZ-13 que comprende las siguientes etapas:
- 5 (i) preparar una mezcla que contiene agua, al menos una fuente de silicio, al menos una fuente de Al, al menos una fuente de Cu, al menos una poliamina para complejar con el Cu, y un único componente OSDA seleccionado de los cationes N,N,N-trimetil-1-adamantamonio, o benciltrimetilamonio, uno o más precursores incluidos cationes alcalinos [Alc] y aniones fluoruro [F], para obtener una mezcla de síntesis final que tenga la siguiente composición molar:
- 10 SiO_2 : a Al_2O_3 : b Cu: c Poliamina: d OSDA: e H_2O : f Alc: g F
en donde
- 15 a está en el intervalo de 0,007 a 0,16;
b está en el intervalo de 0,001 a 0,6;
c está en el intervalo de 0,001 a 0,6;
d está en el intervalo de 0,001 a 2;
e está en el intervalo de 1 a 200;
f está en el intervalo de 0 a 1; y
g está en el intervalo de 0 a 1;
- 20 (ii) tratar hidrotérmicamente la mezcla de síntesis final a una temperatura de 80-200 °C hasta la formación de un material cristalino de Cu-SSZ-13; y
(iii) recuperar el material cristalino de Cu-SSZ-13.
- 25 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la al menos una poliamina comprende aminas primarias, secundarias y/o terciarias.
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde la al menos una poliamina se selecciona de tetraetilenpentamina, trietilentetramina, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano.
- 30 4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la mezcla de síntesis final tiene la siguiente composición molar:
 SiO_2 : a Al_2O_3 : b Cu: c Poliamina: d OSDA: e H_2O : f Alc: g F
en donde
- 35 a está en el intervalo de 0,01 a 0,06;
b está en el intervalo de 0,01 a 0,4;
c está en el intervalo de 0,01 a 0,4;
d está en el intervalo de 0,05 a 1;
40 e está en el intervalo de 2 a 100;
f está en el intervalo de 0 a 0,6; y
g está en el intervalo de 0 a 0,6.
- 45 5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el tratamiento hidrotérmico en la etapa (ii) se realiza en un autoclave en condiciones estáticas o dinámicas.
6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la temperatura para el tratamiento hidrotérmico en la etapa (ii) está entre 100 y 200 °C.
- 50 7. El proceso según una cualquiera de reivindicaciones 1 a 6, en donde los cristales de SSZ-13 se agregan como semillas a la mezcla o a la mezcla de síntesis final en cantidades de hasta el 25 % en peso calculado sobre la cantidad total de óxidos.
- 55 8. El proceso según una cualquiera de reivindicaciones 1 a 7, que comprende, además, una etapa para eliminar las sustancias orgánicas ocluidas en el interior del material cristalino de Cu-SSZ-13 por extracción y/o tratamiento térmico a temperaturas superiores a 25 °C.

Figura 1: Patrones de PXRD de las zeolitas CU-SSZ-13 tal como se prepararon, sintetizadas en medio OH (Ejemplos 3-6)

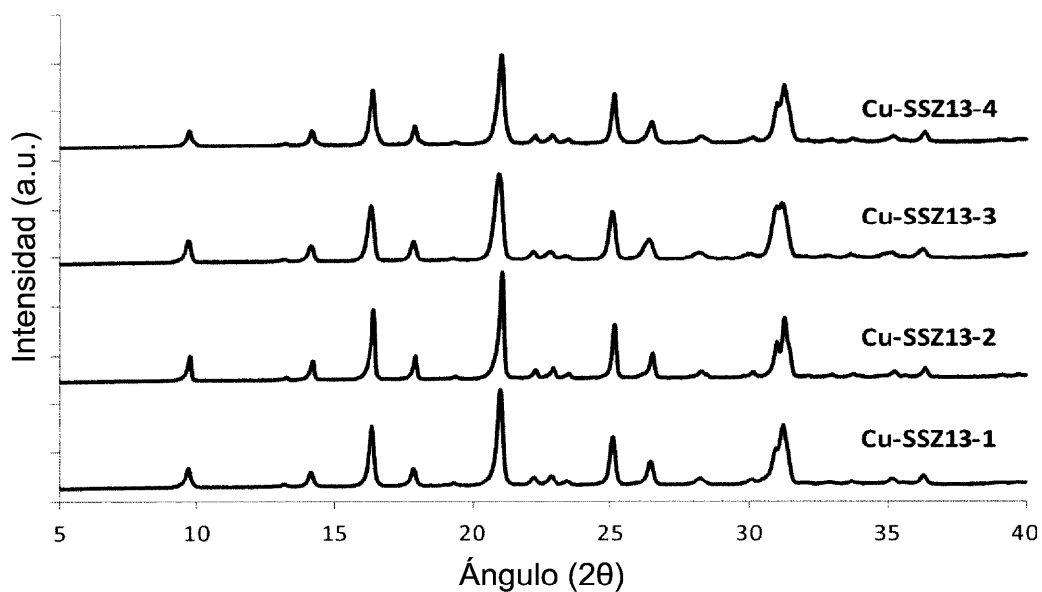


Figura 2: Espectro UV-Vis del complejo Cu-TEPA en solución y en las zeolitas Cu-SSZ-13 tal como se prepararon

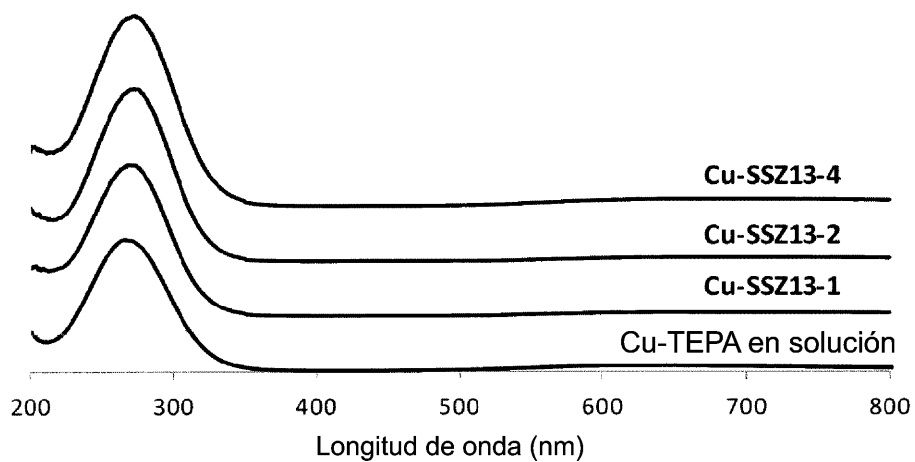


Figura 3: Imágenes SEM de CU-SSZ13-1 (A), Cu-SSZ13-(B), y Cu-SSZ13-4 (C)

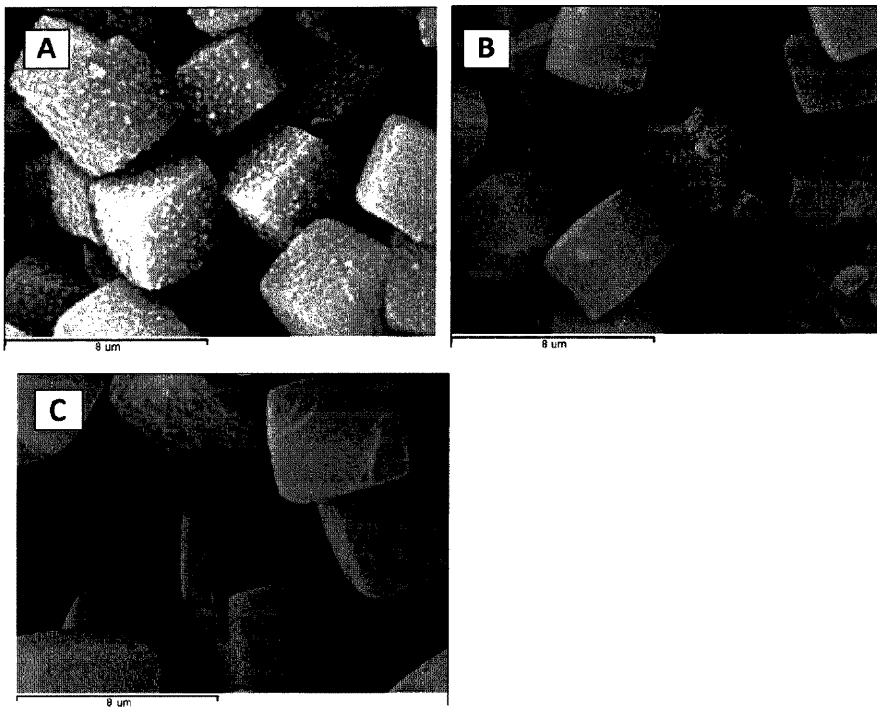


Figura 4: Patrones de PXRD de las zeolitas CU-SSZ-13 tal como se prepararon, sintetizadas en medio OH (Ejemplos 7-8)

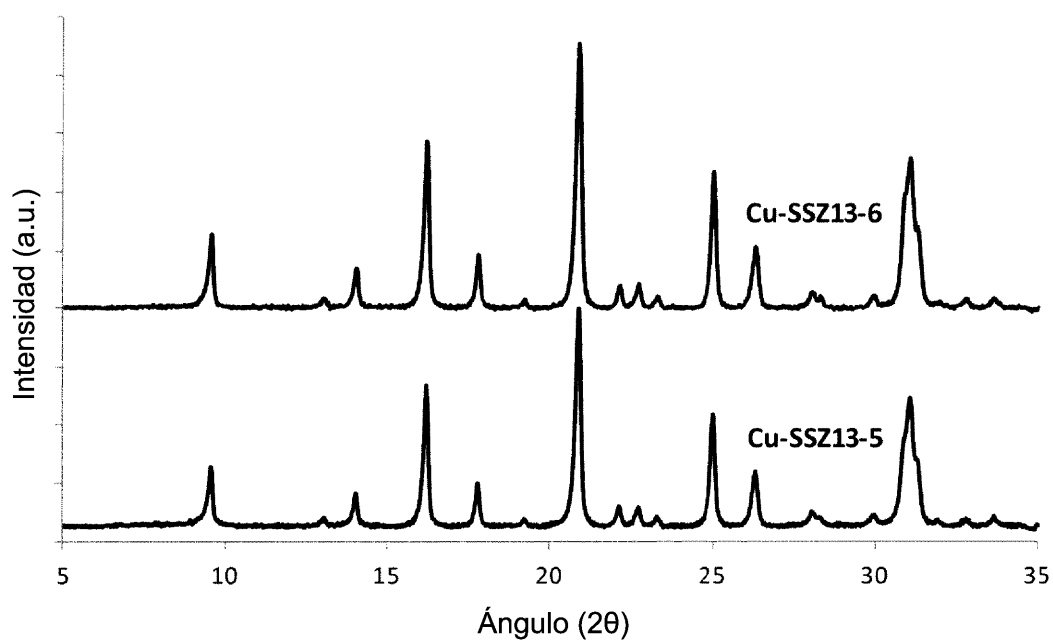


Figura 5: Patrones de PXRD de las zeolitas CU-SSZ-13 tal como se prepararon, sintetizadas en medio F (Ejemplos 9-10)

