

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 500**

21 Número de solicitud: 201431861

51 Int. Cl.:

**C01B 39/02** (2006.01)

**B01D 53/56** (2006.01)

**B01J 29/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**17.12.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**20.06.2016**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)  
C/ Serrano, 117  
28006 Madrid ES y  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**CORMA CANÓS, Avelino;  
MOLINER MARÍN, Manuel y  
MARTÍN GARCÍA, Nuria**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Síntesis de la zeolita con la estructura cristalina CHA, procedimiento de síntesis y su uso en aplicaciones catalíticas**

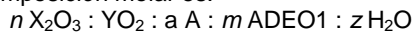
57 Resumen:

Síntesis de la zeolita con la estructura cristalina CHA, procedimiento de síntesis y su uso en aplicaciones catalíticas.

La presente invención se refiere a un nuevo proceso de síntesis de un material cristalino de estructura CHA que comprende los siguientes pasos:

i) Preparación de una mezcla que comprenda una fuente de agua, una fuente de un elemento tetravalente Y, una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (A), una fuente de un elemento trivalente X, y una molécula orgánica (ADEO1) con la estructura  $[R^1R^2R^3R^4N^+]Q^-$ ,

cuya composición molar es:



ii) Cristalización de la mezcla obtenida en i) en un reactor

iii) Recuperación del material cristalino obtenido en ii).

ES 2 574 500 A1

**SÍNTESIS DE LA ZEOLITA CON LA ESTRUCTURA CRISTALINA CHA,  
PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS Y SU USO EN APLICACIONES CATALÍTICAS**

**DESCRIPCIÓN**

5

**Campo de la Técnica**

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de la zeolita con estructura cristalina chabacita, así como al uso como catalizador del material zeolítico sintetizado de acuerdo con el presente procedimiento de síntesis.

**Antecedentes**

Las zeolitas o tamices moleculares se describen como materiales formados por tetraedros  $TO_4$  (T=Si, Al, P, Ge, B, Ti, Sn...), interconectados entre sí por átomos de oxígeno, creando poros y cavidades de tamaño y forma uniforme en el rango molecular. Estos materiales zeolíticos tienen aplicaciones importantes como catalizadores, adsorbentes o intercambiadores de iones entre otras.

Las zeolitas se pueden clasificar según el tamaño de sus canales y poros. En este sentido, las zeolitas con canales limitados por 8-T átomos se denominan “zeolitas de poro pequeño” (aperturas alrededor de los 4 Å), las zeolitas con canales limitados por 10-T átomos son “zeolitas de poro mediano” (aperturas alrededor de 5.5 Å), las que sus canales se encuentran limitados por 12-T átomos son “zeolitas de poro grande” (aperturas alrededor de 7 Å) y finalmente, aquellas zeolitas cuyos canales están limitados por más de 12-T átomos se denominan “zeolitas de poro extragrande” (con aperturas superiores a 7 Å).

De entre las más de 200 estructuras zeolíticas aceptadas por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA), la estructura cristalina chabacita es una de las más interesantes por su uso en muy diversas aplicaciones, destacando como catalizador heterogéneo en los procesos metanol a olefinas (MTO) y la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx.

La IZA ha otorgado el código CHA al tamiz molecular chabacita, el cual presenta una estructura cristalina formada por un sistema tridireccional de poros pequeños interconectados por grandes cavidades. La estructura CHA ha sido sintetizada con diversas composiciones químicas, destacando como aluminosilicato (“SSZ-13”; Zones, U.S. Patent

4544538, 1985, asignada a Chevron) o silicoaluminofosfato ("SAPO-34"; Lok et al. U.S. Patent 4440871, 1984, asignada a UOP).

De manera general, se puede decir que los aluminosilicatos presentan una mayor estabilidad hidrotérmica y unas mejores propiedades ácidas que los silicoaluminofosfatos homólogos (Katada et al. J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 22505). De esta forma, la síntesis de la estructura CHA en su forma aluminosilicato de una manera económica y con buenas propiedades físico-químicas, sería de gran interés para su aplicación en procesos industriales.

La chabacita es una zeolita natural que presenta la siguiente composición química  $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$ . Además de la forma natural de la chabacita, esta estructura zeolítica ha sido sintetizada en el laboratorio utilizando distintos cationes inorgánicos alcalinos como agentes directores de estructura (ADE) inorgánicos. Así pues, se ha descrito la síntesis de la zeolita K-G (J. Chem. Soc. 1956, 2822), la cual es una chabacita sintetizada en presencia de cationes potasio y que presenta una relación Si/Al de 1.1-2.1; la zeolita D (British Patent 868846, 1961), la cual es una chabacita sintetizada en presencia de cationes sodio-potasio y que presenta una relación Si/Al de 2.2-2.5; y la zeolita R (U.S. Patent 3030181, 1962, asignada a Union Carbide) y que presenta una relación de Si/Al de 1.7-1.8.

Posiblemente, el primer uso de agentes directores de estructura orgánicos (ADEO) en la síntesis de la zeolita chabacita fue descrito por Tsitsishrili et al. (Soobsch. Akad. Nauk. Cruz. SSR, 1980, 97, 621), donde se muestra la presencia de cationes tetrametilamonio (TMA) en la mezcla reactiva  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ . No obstante, la relación Si/Al obtenida en el sólido final es muy baja (Si/Al ~ 2.1). En el artículo se describe que la presencia del TMA en el medio de síntesis parece tener influencia en la cristalización de la CHA, pero dicha molécula orgánica no se incorpora en el material sintetizado.

En general, los aluminosilicatos con baja relación Si/Al (menor de 5) presentan una baja estabilidad hidrotérmica. Así pues, con el objetivo de incrementar dicha relación Si/Al en la síntesis de la CHA, se introdujeron ADEOs más voluminosos en el medio de síntesis, tales como N,N,N-tri-*n*-alquil-1-adamantilamonio, N-*n*-alquil-3-quinuclidol y/o N,N,N-tri-*n*-alquil-exoaminonorborno (Zones, U.S. Patent 4544538, 1985, asignada a Chevron). Utilizando estos ADEOs, se obtiene la zeolita CHA con relaciones Si/Al entre 4-25, la cual recibe el nombre de SSZ-13.

El ADEO preferido para la síntesis de la zeolita SSZ-13 es el catión N,N,N-tri-metil-1-adamantamonio (TMAdA). No obstante, dicho ADEO presenta un coste elevado. Dicho elevado coste puede llegar a limitar el uso comercial de la zeolita SSZ-13 en procesos industriales. Por tanto, la síntesis de la zeolita SSZ-13 utilizando ADEO más económicos sería de gran interés para posibles aplicaciones comerciales de dicha zeolita.

Una alternativa para reducir el contenido del catión TMAdA en la preparación de la zeolita SSZ-13 consiste en introducir mezclas de TMAdA con otro ADEO más económico, como el benciltrimetilamonio (Zones, U.S. Patent 2008/0075656, 2008, asignada a Chevron). En esta invención, se consigue reducir significativamente el contenido de TMAdA mediante la introducción del catión benciltrimetilamonio en el medio de síntesis. A pesar de la reducción de los costes de preparación de la zeolita SSZ-13 utilizando estas mezclas de ADEOs, todavía es necesaria la presencia del catión TMAdA, el cual presenta un elevado coste.

De manera similar, se ha propuesto el uso de mezclas de los ADEOs TMAdA y tetrametilamonio (TMA) en el medio de síntesis para sintetizar la forma aluminosilicato de la CHA (Bull et al., WO2011/064186, 2011, asignada a BASF). A pesar de la reducción de los costes de preparación de la zeolita SSZ-13 utilizando estas mezclas de ADEOs, todavía es necesaria la presencia del catión TMAdA, el cual presenta un elevado coste.

Recientemente, se ha descrito la síntesis de la forma aluminosilicato de la CHA utilizando nuevas moléculas orgánicas como únicos ADEOs en el medio de síntesis más económicos que el ADEO original TMAdA. Dichas moléculas orgánicas son benciltrimetilamonio (Miller et al., U.S. Patent 8007764, 2011, asignada a Chevron), cicloalquilamonios (Cao et al., U.S. Patent 2008/0045767, 2008, asignada a ExxonMobil; Feyen et al., WO2013/182974, 2013, asignada a BASF), N,N-dimetilpiperidinio (Yilmaz et al. WO2013/035054, 2013, asignada a BASF), y cationes N-alkil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y derivados (Zones, WO2010/114996, 2010, asignada a Chevron).

Además de los ADEOs descritos anteriormente, recientemente también se ha descrito la síntesis de la forma aluminosilicato de la CHA utilizando colina (Chen et al. Environ. Sci. Technol., 2014, 48, 13909). En dicha publicación, los autores reclaman que el uso de la colina permite tener una ruta económica para sintetizar la CHA. No obstante, para la síntesis eficiente de un material, y su posterior aplicación comercial en la industria, no sólo las fuentes utilizadas en su preparación debe ser económicamente atractivas, sino también el proceso de preparación del material debe presentar buenos rendimientos. En este caso, la

relación Si/Al de partida del material es 20 (tal y como se puede calcular a partir del procedimiento experimental de síntesis de la SSZ-13 descrito en la publicación), y sin embargo, la relación Si/Al final del sólido cristalino obtenido es 6.5. Dicha diferencia, nos indica que el rendimiento de la síntesis es menor del 30% (sólido cristalino obtenido en función de los óxidos inorgánicos introducidos en la preparación del gel). Este bajo rendimiento el uso de dicho procedimiento de síntesis para una posible aplicación industrial. En los últimos años se ha descrito que materiales zeolíticos con estructura cristalina CHA en los que se han incorporado cationes de Cu (Cu-CHA), son catalizadores heterogéneos eficientes para la reducción selectiva de NOx en emisiones relacionadas con el transporte. Estos catalizadores presentan una elevada estabilidad hidrotérmica gracias a la presencia de los poros pequeños de la estructura CHA, y de la estabilización de los cationes Cu en las cavidades de la CHA. Estos catalizadores son capaces de tolerar temperaturas superiores a los 700°C en presencia de agua.

A pesar de los avances mostrados en la síntesis de la zeolita SSZ-13 mediante el uso de ADEOs más económicos en los últimos años, todavía existe una clara necesidad por parte de la industria química en mejorar la síntesis de dicha estructura cristalina, para su aplicación en diversas aplicaciones catalíticas, y de manera más particular para su uso como catalizador y/o soporte en el tratamiento de NOx en la emisión de gases en automóviles.

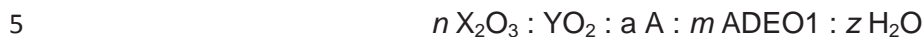
### Descripción de la Invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de una zeolita con estructura chabacita (CHA), que utiliza un ADEO comercial y económico, así como al posterior uso de la zeolita sintetizada como catalizador en diversos procesos catalíticos, tales como metanol a olefinas, y la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx en emisiones gaseosas.

La presente invención se refiere a un nuevo proceso de síntesis de un material cristalino que presenta la estructura zeolítica CHA y que puede comprender, al menos, los siguientes pasos:

- i) Preparación de una mezcla que comprenda al menos una fuente de agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente Y, al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo A, al menos una fuente de un elemento trivalente X, y al menos una molécula orgánica (ADEO1) con la estructura  $[R^1R^2R^3R^4N^+]Q^-$ ,

donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  están seleccionados entre grupos alquílicos lineales, y donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  presentan cada uno de ellos entre 1 y 4 átomos de carbono, pero al menos dos de ellos, debe presentar por lo menos dos átomos de carbono, y donde  $Q^-$  es un anión, cuya composición molar es:



donde

$n$  está comprendido entre el intervalo de 0 a 0.1, preferentemente entre 0.005 a 0.1; y más preferentemente entre 0.01 a 0.1.

10  $a$  está comprendido entre el intervalo de 0 a 2, preferentemente entre 0 a 1; y más preferentemente entre 0 a 0.8.

$m$  está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 2, preferentemente entre 0.1 a 1; y más preferentemente entre 0.1 a 0.6.

$z$  está comprendido entre el intervalo de 1 a 200, preferentemente entre 1 a 50, y más preferentemente entre 2 a 20.

15 ii) Cristalización de la mezcla obtenida en i) en un reactor

iii) Recuperación del material cristalino obtenido en ii)

Según una realización particular, la fuente del elemento tetravalente Y puede estar seleccionada entre silicio, estaño, titanio, germanio, y combinaciones de los mismos. De  
20 manera preferente, la fuente del elemento Y es una fuente de silicio que puede estar seleccionada entre, óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice ahumada, tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico, un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas, y más preferentemente es un material seleccionado entre material previamente sintetizado  
25 cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas, y más preferentemente un material previamente sintetizado cristalino.

Algunos ejemplos de materiales previamente sintetizados podrían ser zeolitas tipo faujasita (FAU), tipo L (LTL) y materiales mesoporosos ordenados amorfos, como la MCM-41. Estos  
30 materiales previamente sintetizados podrían contener, además, otros heteroátomos en su estructura, como por ejemplo aluminio.

Según una realización particular, la fuente del elemento Y puede ser un material previamente sintetizado, la faujasita, y podría contener heteroátomos en su estructura, como  
35 por ejemplo aluminio.

Según una realización preferente, la fuente del elemento trivalente X puede estar seleccionada entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos.

5 Según una realización particular, el elemento trivalente X es aluminio. Dicha fuente de aluminio puede estar seleccionada entre, al menos, cualquier sal de aluminio (por ejemplo nitrato de aluminio), o cualquier óxido de aluminio hidratado.

10 Según una realización particular de la presente invención, el ADEO1 puede estar seleccionado entre tetraetilamonio, metiltrietilamonio, propiltrietilamonio, dietildipropilamonio, dietildimetilamonio, y combinaciones de los mismos. DE manera preferente dicho ADEO1 es tetraetilamonio.

15 La presente invención muestra el uso de moléculas orgánicas sencillas como ADEOs para la síntesis de la zeolita con estructura chabacita, basada en cationes tetraalquilamonios, donde los grupos alquílicos son cadenas lineales comprendidas entre C1 y C4, y donde al menos, dos de dichos grupos alquílicos sea una cadena lineal C2 o superior.

20 De manera particular, se muestra que el catión tetraetilamonio (TEA) permite la síntesis de la zeolita con estructura chabacita con bajo coste económico, ya que dicha molécula orgánica es comercial, y además requiere de precursores muchos más económicos que los requeridos para la preparación de muchas de las moléculas orgánicas más complejas descritas anteriormente para la síntesis de una zeolita con estructura chabacita. Además, el presente procedimiento permite la obtención del material cristalino desdeado con altos rendimientos (mayores del 80%).

25 Según la presente invención, el proceso de cristalización descrito en ii) se lleva a cabo preferentemente en autoclaves, en condiciones que pueden ser estáticas o dinámicas a una temperatura seleccionada entre 100 y 200°C preferentemente entre 130 y 175°C y más preferentemente entre 150 y 175°C y un tiempo de cristalización que puede estar  
30 comprendido entre 6 horas y 50 días preferentemente entre 1 y 14 días, y más preferentemente entre 2 y 10 días. Hay que tener en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de diferentes fuentes lo que puede hacer variar las condiciones de cristalización descritas.

35 Según una realización particular del proceso de la presente invención, es posible añadir cristales de CHA a la mezcla de síntesis, que actúan como semillas favoreciendo la síntesis

descrita, en una cantidad hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de óxidos. Estos cristales pueden añadirse antes o durante del proceso de cristalización.

5 Según el proceso descrito, después de la cristalización descrita en ii), el sólido resultante se separa de las aguas madre y se recupera. El paso de recuperación iii) se puede llevar a cabo por diferentes técnica de separación conocidas como por ejemplo decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación o cualquier otra técnica de separación sólido-líquido y combinaciones de las mismas.

10 El procedimiento de la presente invención puede comprender, además, la eliminación del contenido orgánico recluso en el interior del material mediante un proceso de extracción.

Según una realización particular, la eliminación del compuesto orgánico recluso en el interior del material se puede llevar a cabo mediante un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 25 °C, preferentemente entre 100 y 1000°C y durante un periodo de tiempo  
15 comprendido preferentemente entre 2 minutos y 25 horas.

Según otra realización particular, el material producido según la presente invención puede ser peletizado utilizando cualquier técnica conocida.

20 En el proceso descrito anteriormente, cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado mediante intercambio iónico por otros cationes utilizando técnicas convencionales. Así pues, dependiendo de la relación molar  $X_2O_3/YO_2$  del material sintetizado, cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado, por lo menos en parte, mediante intercambio iónico. Estos cationes de intercambio están preferentemente  
25 seleccionados entre metales, protones, precursores de protones (como por ejemplo iones amonio) y mezclas de ellos, más preferentemente dicho catión es un metal seleccionado entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos.

30 Según una realización preferente, el catión de intercambio iónico es cobre.

La presente invención también se refiere a un material zeolítico con estructura CHA obtenido según el proceso descrito anteriormente y que puede tener la siguiente composición molar



35 donde

X es un elemento trivalente;



Y es un elemento tetravalente;

A es un catión alcalino o alcalinotérreo;

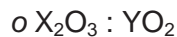
o está comprendido entre el intervalo de 0 a 0.1, preferentemente entre 0.005 a 0.1; y más preferentemente entre 0.01 a 0.1.

5  $p$  está comprendido entre el intervalo de 0 a 1, preferentemente entre 0 a 0.8; y más preferentemente entre 0 a 0.5.

$q$  está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 1, preferentemente entre 0.01 a 0.5; y más preferentemente entre 0.01 a 0.3.

10  $r$  está comprendido entre el intervalo de 0 a 2, preferentemente entre 0 a 1.5; y más preferentemente entre 0 a 1.

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser calcinado. Así, el material zeolítico con estructura CHA puede tener la siguiente composición molar después de ser calcinado:



15 donde

X es un elemento trivalente;

Y es un elemento tetravalente; y

o está comprendido entre el intervalo 0 y 0.1, preferentemente entre 0.005 a 0.1; y más preferentemente entre 0.01 a 0.1.

20

Según una realización particular, el elemento tetravalente Y del material zeolítico con estructura CHA puede estar seleccionado preferentemente entre silicio, estaño, titanio, germanio, y combinaciones de los mismos, más preferentemente es silicio.

25 Por otro lado, el elemento trivalente X del material zeolítico con estructura CHA según la presente invención, puede estar seleccionado preferentemente entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos, más preferentemente es Al.

30 El material de la presente invención obtenido según el proceso descrito anteriormente, tiene la estructura de red de la zeolita CHA.

Según una realización particular, el material cristalino obtenido se encuentra sustancialmente libre de la presencia de fósforo en la red cristalina.

35 La presente invención también se refiere al uso de los materiales descritos anteriormente y obtenidos según el procedimiento de la presente invención como catalizadores para la

conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o como tamiz molecular para la eliminación/separación de corrientes (por ejemplo mezclas de gases) poniendo en contacto las alimentaciones con el material obtenido.

5

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser utilizado en la producción de olefinas tras ponerlo en contacto con un compuesto orgánico oxigenado en determinadas condiciones de reacción. De manera particular, al alimentar metanol las olefinas obtenidas son mayoritariamente etileno y propileno. El etileno y propileno pueden ser polimerizados para formar polímeros y co-polímeros, tales como polietileno y polipropileno.

10

Según otra realización preferente, el material obtenido en la presente invención puede ser utilizado como catalizador en reacciones de reducción catalítica selectiva (RCS) de NO<sub>x</sub> (óxido de nitrógenos) en una corriente de gas. De manera particular, la RCS de NO<sub>x</sub> se realizará en presencia de agentes reductores, tales como amonio, urea y/o hidrocarburos. Son especialmente útiles para este uso los materiales a los que se les han introducido átomos de cobre según cualquiera de las técnicas conocidas.

15

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

20

## 25 **Breve descripción de las figuras**

**Figura 1:** Patrón de difracción del material obtenido en el Ejemplo 1 de la presente invención.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no pretenden ser limitantes de la misma.

30

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1: Síntesis de CHA utilizando tetraetilamonio como ADEO

Se mezclan 1037,2 mg de una disolución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Sigma Aldrich, 35% en peso en agua) con 477.1 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido sódico (NaOH, Sigma-Aldrich, 98%) y 34 mg de agua Mili-Q. La mezcla se mantiene en agitación para su homogenización. Finalmente, se adicionan 791.0 mg de zeolita Y (CBV-720, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=21$ ) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición del gel final es  $\text{SiO}_2 / 0.047 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.2 \text{ TEAOH} / 0.2 \text{ NaOH} / 5 \text{ H}_2\text{O}$ . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a  $160^\circ\text{C}$  durante 7 días. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración y es lavado con abundante agua. Mediante difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura CHA (ver Figura 1). El rendimiento de sólido obtenido es mayor del 85%.

15

El material se calcina a  $550^\circ\text{C}$  durante 4h en atmósfera de aire para eliminar la materia orgánica recluida en el interior.

### Ejemplo 2: Síntesis de CHA utilizando tetraetilamonio como ADEO

Se mezclan 4494.4mg de una disolución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Sigma Aldrich, 35% en peso en agua) con 2047.1 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido sódico (NaOH, Sigma-Aldrich, 98%) y 9525.0 mg de agua Mili-Q. La mezcla se mantiene en agitación para su homogenización. Finalmente, se adicionan 3670.2mg de zeolita Y (CBV-712, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=12$ ) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición del gel final es  $\text{SiO}_2 / 0.083 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.2 \text{ TEAOH} / 0.2 \text{ NaOH} / 15 \text{ H}_2\text{O}$ . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a  $160^\circ\text{C}$  durante 7 días. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración y es lavado con abundante agua. Mediante difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura CHA. El rendimiento de sólido obtenido es mayor del 85%.

30

El material se calcina a  $550^\circ\text{C}$  durante 4h en atmósfera de aire para eliminar la materia orgánica.

35

**Ejemplo 3: Síntesis de hidróxido de trietilpropilamonio**

En 250 mL de acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , Scharlau, 99.9%) se disuelven 12.8 mL de trietilamina ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ , Sigma Aldricch, 99%). Esta disolución se mantiene en agitación mientras se añaden 44 mL de 1-yodopropano ( $\text{C}_3\text{HI}$ , Sigma Aldrich, 99%) gota a gota. Una vez completada la adición la mezcla se calienta a reflujo a  $80^\circ\text{C}$  durante 3 días. Transcurrido este tiempo la mezcla se concentra parcialmente en el rotavapor y se añade un exceso de dietiléter ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , Scharlau, 99.5%) para que precipite el producto final yoduro de trietilpropilamonio, el cual se filtra a vacío y se lava con dietiléter, obteniendo un rendimiento del 88%.

Finalmente, se realiza el intercambio iónico del haluro de trietilpropilamonio por el correspondiente hidróxido. Para ello se prepara una disolución de 10 g de yoduro de trietilpropilamonio en 73.7 g de agua y se añaden a esta mezcla 37 g de resina intercambiadora, Amberlita (Amberlita IRN78 forma hidróxido, Supelco). La mezcla se mantiene en agitación durante una noche, y transcurrido este tiempo se filtra a vacío para separar el producto final, hidróxido de trietilpropilamonio, de la resina. La disolución obtenida se valora con ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ , Sigma Aldrich, 0.1M) resultando una concentración del 7.1% en peso y un 75% de intercambio.

**Ejemplo 4: Síntesis de CHA utilizando trietilpropilamonio como ADEO**

3064.5 mg de una disolución de hidróxido de trietilpropilamonio (TEPrOH, 7.1% en peso y preparada según el Ejemplo 3 de la presente invención) se mezclan con 274.0 mg de una disolución al 20% en peso en agua de hidróxido sódico ( $\text{NaOH}$ , 98%). La mezcla se mantiene en agitación para su homogenización. Finalmente, se adicionan 435.0 mg de zeolita Y (CBV-720, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=21$ ) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición del gel final es  $\text{SiO}_2 / 0.047 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.2 \text{ TEPrOH} / 0.2 \text{ NaOH} / 5 \text{ H}_2\text{O}$ . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a  $160^\circ\text{C}$  durante 7 días. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración y es lavado con abundante agua. Mediante difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido presenta mayoritariamente los picos característicos de la estructura CHA.

El material se calcina a  $550^\circ\text{C}$  durante 4h en atmósfera de aire para eliminar la materia orgánica.

**Ejemplo 5: Preparación de la zeolita CHA intercambiada con Cu (Cu-CHA)**

La muestra sintetizada y calcinada de acuerdo al método expuesto en el Ejemplo 1, es lavada con 150 g de una disolución acuosa de 0.04 M de nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ , Fluka, 99% en peso) por gramo de zeolita.

5

33.63 mg de acetato de cobre  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , Probus, 99%) se disuelven en 30 g de agua, y se añaden 303.3 mg de la zeolita lavada previamente. La suspensión se mantiene en agitación durante 24 h. Transcurrido este tiempo el producto obtenido se recupera mediante filtración y se lava con abundante agua. Finalmente el material se calcina en aire a

10

550°C durante 4h.

**Ejemplo 6: Ensayo catalítico para la reacción RCS de NOx**

La actividad catalítica de la muestra Cu-CHA sintetizada según el Ejemplo 5 de la presente invención para la reducción catalítica selectiva de NOx se estudia utilizando un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo de 1.2 cm de diámetro y 20 cm de largo. En un experimento

15

típico, el catalizador se compacta en partículas de tamaño comprendido entre 0.25-0.42 mm, se introducen en el reactor, y se incrementa la temperatura hasta alcanzar 550°C (ver las condiciones de reacción en la Tabla 1); posteriormente, se mantiene esa temperatura durante una hora bajo un flujo de nitrógeno. Una vez se ha alcanzado la temperatura

20

deseada, se alimenta la mezcla reactiva. La RCS de NOx se estudia empleando  $\text{NH}_3$  como reductor. El NOx presente a la salida de los gases del reactor se analiza de forma continua mediante un detector quimiluminiscente (Thermo 62C).

**Tabla 1: Condiciones de reacción de la RCS de NOx.**

<i>Flujo de gas total (ml/min)</i>	300
<i>Carga del catalizador (mg)</i>	40
<i>Concentración de NO (ppm)</i>	500
<i>Concentración de <math>\text{NH}_3</math> (ppm)</i>	530
<i>Concentración de <math>\text{O}_2</math> (%)</i>	7
<i>Concentración de <math>\text{H}_2\text{O}</math></i>	5
<i>Intervalo de temperatura testeado (°C)</i>	170-550

25

Los resultados catalíticos del catalizador Cu-CHA preparado según el Ejemplo 5 de la presente invención se resumen en la Tabla 2.

**Tabla 2: Conversión (%) de NOx a diferentes temperaturas (200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 °C) empleando el catalizador Cu-CHA preparado según el Ejemplo 3 de la presente invención**

<b>Conversión (%) de NOx a diferentes temperaturas</b>								
	<b>210°C</b>	<b>250°C</b>	<b>300°C</b>	<b>350°C</b>	<b>400°C</b>	<b>450°C</b>	<b>500°C</b>	<b>550°C</b>
Ejemplo 3	94.9	100.0	100.0	100.0	100.0	99.7	95.5	90.8

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso de síntesis de un material cristalino que presenta la estructura zeolítica CHA caracterizado porque comprende, al menos, los siguientes pasos:

- 5 i) Preparación de una mezcla que comprenda al menos una fuente de agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente Y, al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo A, al menos una fuente de un elemento trivalente X, y al menos una molécula orgánica (ADEO1) con la estructura  $[R^1R^2R^3R^4N^+]Q^-$ , donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  están seleccionados entre grupos alquílicos lineales, y donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  presentan cada uno de ellos entre 1 y 4 átomos de carbono, pero al menos dos de ellos, debe presentar por lo menos dos átomos de carbono, y donde  $Q^-$  es un anión, cuya composición molar es:



donde

15  $n$  está comprendido entre el intervalo de 0 a 0.1.

$a$  está comprendido entre el intervalo de 0 a 2.

$m$  está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 2.

$z$  está comprendido entre el intervalo de 1 a 200.

- 20 ii) Cristalización de la mezcla obtenida en i) en un reactor  
 iii) Recuperación del material cristalino obtenido en ii)

2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente del elemento tetravalente Y está seleccionada entre silicio, estaño, titanio, germanio, y combinaciones de los mismos.

25

3. Proceso según la reivindicación 2, caracterizado porque la fuente del elemento tetravalente Y es una fuente de silicio seleccionada entre, óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice ahumada, tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico, un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas.

30

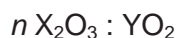
4. Proceso según la reivindicación 3, caracterizado porque la fuente de silicio está seleccionada entre un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas.

5. Proceso según la reivindicación 4, caracterizado porque los materiales previamente sintetizados contienen otros heteroátomos en su estructura.
6. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente del elemento trivalente X está seleccionada entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos.
7. Proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque la fuente del elemento trivalente X es aluminio.
8. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el ADEO1 está seleccionado entre tetraetilamonio, metiltrietilamonio, propiltrietilamonio, dietildipropilamonio, dietildimetilamonio, y combinaciones de los mismos.
9. Proceso según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho ADEO1 es tetraetilamonio.
10. Proceso según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en ii) se lleva a cabo en autoclaves, en condiciones estáticas o dinámicas.
11. Proceso según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en ii) se lleva a cabo a una temperatura entre 100 y 200°C.
12. Proceso según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el tiempo de cristalización del proceso descrito en ii) está comprendido entre 6 horas y 50 días.
13. Proceso según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque comprende, además, añadir cristales de CHA como semillas a la mezcla de síntesis en una cantidad hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de óxidos.
14. Proceso según la reivindicación 13, caracterizado porque los cristales de CHA se añaden antes del proceso de cristalización o durante el proceso de cristalización.
15. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el paso de recuperación iii) se lleva a cabo con una técnica de separación seleccionada entre decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación y combinaciones de las mismas.



16. Proceso según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque comprende, además, la eliminación del contenido orgánico recluso en el interior del material mediante un proceso de extracción.
- 5 17. Proceso según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque comprende, además, la eliminación del contenido orgánico recluso en el interior del material mediante un tratamiento térmico a temperaturas entre 100 y 1000°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.
- 10 18. Proceso según las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el material obtenido es peletizado.
19. Proceso según las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado mediante intercambio iónico por otros
- 15 cationes utilizando técnicas convencionales.
20. Proceso según la reivindicación 19, caracterizado porque el catión de intercambio está seleccionado entre metales, protones, precursores de protones y mezclas de ellos.
- 20 21. Proceso según la reivindicación 20, caracterizado porque el catión de intercambio es un metal seleccionado entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos.
22. Proceso según la reivindicación 21, caracterizado porque el metal es cobre.
- 25 23. Material zeolítico con estructura CHA obtenido según el proceso descrito en las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque tiene la siguiente composición molar
- $$o X_2O_3 : YO_2 : p A : q ADEO1 : r H_2O$$
- donde
- 30 X es un elemento trivalente;
- Y es un elemento tetravalente;
- A es un catión alcalino o alcalinotérreo;
- o está comprendido entre el intervalo de 0 a 0.1;
- p está comprendido entre el intervalo de 0 a 1;
- 35 q está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 1; y
- r está comprendido entre el intervalo de 0 a 2.

24. Material zeolítico con estructura CHA según la reivindicación 23, caracterizado porque tiene la siguiente composición molar después de ser calcinado:



donde

5 X es un elemento trivalente;

Y es un elemento tetravalente; y

n está comprendido entre el intervalo 0 y 0.1.

10 25. Material zeolítico con estructura CHA según las reivindicaciones 23 y 24, caracterizado porque el elemento tetravalente Y está seleccionado entre silicio, estaño, titanio, germanio, y combinaciones de los mismos.

15 26. Material zeolítico con estructura CHA según las reivindicaciones 23 y 24, caracterizado porque el elemento trivalente X está seleccionado entre aluminio, boro, hierro, indio, galio y combinaciones de los mismos.

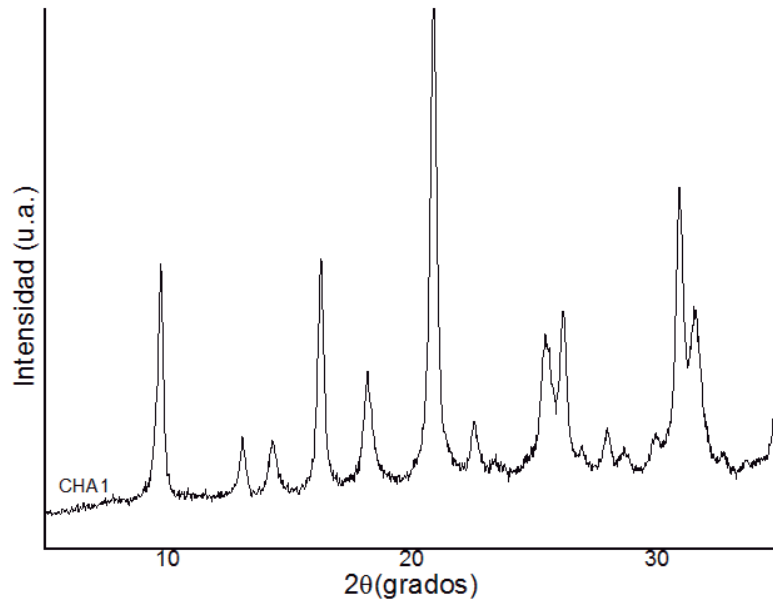
27. Material zeolítico con estructura CHA obtenido según las reivindicaciones 23 a 26, caracterizado porque tiene la estructura de red de la zeolita CHA.

20 28. Uso de un material zeolítico con estructura CHA descrito en las reivindicaciones 24 a 27 y obtenido según el proceso descrito en las reivindicaciones 1 a 22 en procesos para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o para su eliminación/separación de la corriente reactiva poniendo en contacto dicha alimentación con el material descrito.

25

29. Uso de un material zeolítico con estructura CHA según la reivindicación 28, para la producción de olefinas tras ponerlo en contacto con un compuesto orgánico oxigenado en determinadas condiciones de reacción.

30 30. Uso de un material zeolítico con estructura CHA según la reivindicación 28 para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx (óxido de nitrógenos) en una corriente de gas.



**FIG.1**



②① N.º solicitud: 201431861

②② Fecha de presentación de la solicitud: 17.12.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5026532 A (GAFFNEY THOMAS R et al.) 25.06.1991, columna 1, líneas 5-25; ejemplos 1-4; tabla 1; reivindicaciones 1-19.	1-7,10-23,25-30
X	US 2011312486 A1 (YILMAZ BILGE et al.) 22.12.2011, párrafos [0090]-[0097],[0114]-[0018]; ejemplo 1.	1-22
X	CONCEPCIÓN, P., et al. Preparation and characterization of Mg-containing AFI and chabazite-type materials. Zeolites, 1996, vol. 16, no 1, p. 56-64; apartado "Synthesis".	1,8,9
X	US US2011020204 (BULL et al.) 27.01.2011, ejemplos 1-4.	23-30

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
25.04.2016

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C01B39/02** (2006.01)

**B01D53/56** (2006.01)

**B01J29/00** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B01D, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.04.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-30	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-30	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 5026532 A (GAFFNEY THOMAS R et al.)	25.06.1991
D02	US 2011312486 A1 (YILMAZ BILGE et al.)	22.12.2011
D03	CONCEPCIÓN, P., et al. Zeolites, 1996, vol. 16, no 1, p. 56-64	1996
D04	US US2011020204 (BULL et al.)	27.01.2011

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de un material cristalino que presenta la estructura cristalina zeolítica CHA, el material resultante y su uso para conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos.

**NOVEDAD**

El objeto de las reivindicación 1-22 es un procedimiento de obtención de un material cristalino que presenta la estructura zeolítica CHA.

El documento D01 describe un procedimiento de obtención de un material cristalino con estructura tipo CHA que comprende la preparación de una mezcla que comprenden al menos una fuente de agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente (Si), al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo (NaOH o KOH), al menos una fuente de un metal trivalente (Al) y un agente director de estructura (tetrametilamonio), la formación de una gel, un cristalización del gel resultante a una temperatura comprendida entre 85°C-100°C durante 12h-96h, recuperar el material obtenido y llevar a cabo una deshidratación durante 16-18h a una temperatura de 400°C.

En concreto, describe una composición de un gel que comprende en proporción 4.72 de NaOH, 1.61 de KOH, 0.14 de tetrametilamonio, 12.5 de SiO<sub>2</sub>, 1 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 146 de H<sub>2</sub>O y se estudia su capacidad como adsorción de nitrógeno para distintas relaciones SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Así mismo, se describe el intercambio iónico del material cristalino resultante con Ca o Sr (ejemplos 1-4, reivindicaciones 1-19).

El documento D02 describe un procedimiento de obtención de un material cristalino con estructura zeolítica LEV que comprende la preparación de una mezcla que comprenda al menos una fuente de agua, al menos una fuente de un elemento tetravalente Y (seleccionado entre Si, Sn, Ti, Zr o Ge), al menos una fuente de un catión alcalino o alcalinotérreo M (Na o K), al menos una fuente de un elemento trivalente X (seleccionado entre Al, B, In y Ga), y al menos una molécula orgánica que se selecciona entre dietildimetilamonio o trietilmetilamonio cuya composición molar es  $n X_2O_3 : YO_2 : aM : mAEO1 : z H_2O$  donde:

n está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 0.05.

a está comprendido entre el intervalo de 0 a 3.

m está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 2.

z está comprendido entre el intervalo de 1 a 20.

La cristalización de la mezcla obtenida en un reactor a una temperatura de 150°C durante 168h, la recuperación del material cristalino obtenido y su calcinación a una temperatura entre 300°C-900°C

El procedimiento comprende además la adición de cristales (CHA entre otro) como semillas a la mezcla de síntesis y contempla su intercambio catiónico con Sr, Zr, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, etc... (párrafos [0090] - [0097], [0114]-[0018]; ejemplo 1).

Si bien el este documento se refiere un procedimiento de obtención de un material cristalino con una estructura zeolítica distinta, este hecho no puede tener en cuenta dado que las etapas del procedimiento descrito son las mismas que se recogen en las reivindicaciones 1-7 y 20-22 y, por tanto, se entiende que a igualdad de condiciones en las distintas etapas, mismas estructuras resultantes.

El documento D03 divulga un método de obtención de un material cristalino de estructura tipo CHA que comprende el uso de trietilamina o hidróxido tetraetilamonio como agente director de estructura (apartado Synthesis).

Así por tanto, se considera que las características técnicas de las reivindicaciones 1-7 y 10-22 son conocidas de los documentos D01-D03.

En consecuencia, se considera que le objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad (Artículo 6.1 de la L.P).

El objeto de las reivindicaciones 23-30 es un material cristalino con estructura CHA y el uso del mismo en la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos.

El documento D01 describe un material cristalino que presenta la estructura zeolítica CHA a partir de un gel de composición molar  $3.40 \text{ Na}_2\text{O}$ ,  $1.16 \text{ K}_2\text{O}$ ,  $0.16 (\text{TMA})_2\text{O}$ ,  $9 \text{ SiO}_2$ ,  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$  y  $146 \text{ H}_2\text{O}$  y el uso del mismo en como adsorbente de nitrógeno, así como su en la purificación de metano y en la separación cuantitativa de oxígeno de argón en aplicaciones cromatográficas (columna 1, líneas 5 - 25; ejemplos 1-4, tabla 1).

En el documento D04 describe un material cristalino con estructura zeolítica CHA para la oxidación selectiva de  $\text{NO}_x$  en corrientes gaseosas que se obtiene a partir de la mezcla  $\text{Al}_2\text{O}_3:5.2\text{SiO}_2:2\text{K}_2\text{O}:224\text{H}_2\text{O}$  y, tras ser calcinado, presenta la composición en peso 18.92%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 79,85%  $\text{SiO}_2$  y 0.4%  $\text{K}_2\text{O}$ .

Las características técnicas de las reivindicaciones 23-30 son por tanto también conocidas de los documentos D01 y D04.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad (Artículo 6.1 de la L.P)

#### ACTIVIDAD INVENTIVA

Se considera que le objeto de las reivindicaciones 1-30 no implica actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P)