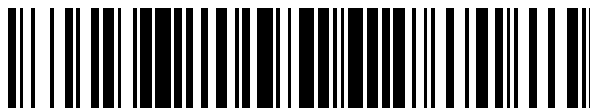


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 775**

21 Número de solicitud: 201530514

51 Int. Cl.:

**B01J 29/76** (2006.01)

**B01J 29/80** (2006.01)

**B01D 53/00** (2006.01)

**C01B 39/48** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**16.04.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**18.10.2016**

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: **MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LA ESTRUCTURA ZEOLÍTICA AEI EN SU FORMA SILICOALUMINATO CON GRANDES RENDIMIENTOS, Y SU APLICACIÓN EN CATÁLISIS**

57 Resumen:

Método de preparación de la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato con grandes rendimientos, y su aplicación en catálisis.

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato basado en el uso de otra zeolita, la zeolita Y, como única fuente de silicio y aluminio para obtener altos rendimientos de síntesis (superiores al 80%) en ausencia de otra fuente de silicio, de cationes derivados de cualquier fosfina y de aniones fluoruro en el medio de síntesis. El catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio se puede usar como ADEO, transformándose la estructura cristalina FAU en la estructura cristalina AEI con altos rendimientos. También se describe la preparación de catalizadores basados en la estructura cristalina AEI en su forma silicoaluminato, donde se han introducido átomos de Cu y su posterior aplicación como catalizador, preferentemente en la RCS de NOx.

ES 2 586 775 A1

**MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LA ESTRUCTURA ZEOLÍTICA AEI EN SU FORMA  
SILICOALUMINATO CON GRANDES RENDIMIENTOS, Y SU APLICACIÓN EN  
CATÁLISIS**

5

**DESCRIPCIÓN**

**Campo de la Técnica**

La presente invención describe un nuevo método de preparación de la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato basado en el uso de otra zeolita, como puede ser la zeolita Y (estructura zeolítica FAU), como única fuente de silicio y aluminio para obtener altos rendimientos de síntesis (superiores al 80%) en ausencia de otra fuente de silicio adicional, de cationes derivados de cualquier fosfina y de aniones fluoruro en el medio de síntesis. La presente invención también describe la preparación de la zeolita AEI en su forma silicoaluminato conteniendo especies de Cu, sintetizada mediante metodologías post-sintéticas, y su aplicación como catalizador para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx, entre otros.

**Antecedentes**

20

Las zeolitas o tamices moleculares se describen como materiales formados por tetraedros TO<sub>4</sub> (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 (Martínez et al., Coord. Chem. Rev., 2011, 255, 1558).

La formación de óxidos de nitrógeno (NOx) durante la combustión de combustibles fósiles se ha convertido en un serio problema para la sociedad actual, debido a que estos gases son unos de los mayores contaminantes atmosféricos. Recientemente, se ha descrito que uno de los procedimientos más eficientes para controlar las emisiones de estos gases es la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx utilizando amoníaco como agente reductor (Brandenberger, et al. Catal. Rev. Sci. Eng., 2008, 50, 492).

En este sentido, en los últimos años se ha descrito que distintas zeolitas de poro pequeño en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre en su interior, presentan una alta

actividad catalítica y una alta estabilidad hidrotérmica para la reacción RCS de NO<sub>x</sub> (Bull, et al. U.S. Patent 7601662, 2009; Moliner et al. WO2013159825, 2012). De las distintas zeolitas de poro pequeño, la zeolita SSZ-13 (estructura zeolítica CHA) conteniendo átomos de cobre (Cu-SSZ-13), ha sido ampliamente utilizada en la literatura como catalizador para la reacción RCS de NO<sub>x</sub> (Bull, et al. U.S. Patent 7601662, 2009). La zeolita SSZ-13 está formada por un sistema tridireccional de poros de tamaño pequeño (< 4 Å) interconectados por grandes cavidades, y que además, dicha estructura cristalina presenta unas pequeñas cajas, conocidas como dobles-anillos de 6 (DA6). En este sentido, la gran estabilidad hidrotérmica del catalizador Cu-SSZ-13 es debida a la coordinación de los átomos de cobre en los DA6 presentes en las grandes cavidades de la zeolita SSZ-13 (J. Phys. Chem. C., 2010, 114, 1633).

Otra zeolita con propiedades estructurales relacionadas a la CHA es la SSZ-39 (estructura zeolítica AEI), que es un silicoaluminato con grandes cavidades conectadas a través de un sistema tridireccional de poros pequeños, y que también presenta DA6 en su estructura (Wagner, et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 263). Recientemente, se ha descrito que la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre en su interior, es un catalizador activo y altamente estable desde el punto de vista hidrotérmico para la RCS de NO<sub>x</sub> con amoníaco (Moliner et al. WO2013159825, 2012), mostrando incluso un mejor comportamiento catalítico que el catalizador Cu-SSZ-13 (Moliner et al. Chem. Commun. 2012, 48, 8264).

La primera metodología de síntesis descrita para la preparación de la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato utiliza diversos amonios cuaternarios cíclicos con sustituyentes alquílicos como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) (Zones, et al. U.S. Patent 5958370, 1999). En dichas preparaciones, se ha reivindicado el uso del óxido de silicio y del óxido de aluminio como fuentes de silicio y aluminio, respectivamente, para la preparación de la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato (Zones, et al. U.S. Patent 5958370, 1999). Desafortunadamente, los materiales con estructura AEI en su forma silicoaluminato obtenidos mediante dicha metodología de síntesis, siempre presentan rendimientos de síntesis muy bajos (menores del 52%), debido a que los sólidos cristalinos finales muestran una relación Si/Al mucho menor que la relación Si/Al inicial introducida en el gel de síntesis (ver Tabla 1).

**Tabla 1: Condiciones de síntesis y rendimientos de síntesis alcanzados mediante el procedimiento de síntesis descrito en la patente “Zones, et al. U.S.Patent 5958370, 1999”**

	<b>Relación Si/Al en la mezcla reactiva</b>	<b>Relación Si/Al en el sólido final</b>	<b>Rendimiento de síntesis (%peso)</b>
Ejemplo 2	15	7.3	48%
Ejemplo 16	50	25.5	51%
Ejemplo 18	30	8.6	29%

5 Estas relaciones de Si/Al tan diferentes indican que la mayor parte de las especies de silicio introducidas en la síntesis permanecen en disolución después del proceso de cristalización, y no forman parte de la zeolita producida. Por tanto, estos bajos rendimientos de síntesis evitan la posible aplicación comercial del silicoaluminato SSZ-39 (estructura AEI), a pesar de que los amonios cuaternarios cíclicos con sustituyentes alquílicos utilizados como ADEOs  
 10 podrían ser atractivos para la preparación de la zeolita SSZ-39 desde un punto de vista económico, dado que podrían ser fácilmente obtenidos a partir de precursores piridina disponibles comercialmente.

La síntesis de la zeolita AEI en su forma silicoaluminato, ha sido sintetizada con altos  
 15 rendimientos de síntesis (mayores del 80%) utilizando amonios cuaternarios cíclicos como ADEOs y aniones fluoruro en el medio de síntesis (Cao et al., US20050197519, 2005). Desafortunadamente, la presencia de flúor en el medio de síntesis y/o en el material cristalino sintetizado no es recomendable para su posible aplicación industrial. El motivo es la alta corrosividad y peligrosidad que presenta el ácido fluorhídrico o derivados fluorados  
 20 cuando se utilizan como fuente reactiva, o bien como subproducto formado en etapas post-sintéticas (por ejemplo en la etapa de calcinación). Así pues, se requiere el desarrollo de nuevas metodologías de síntesis eficientes del material cristalino AEI en su forma silicoaluminato en medios libres de aniones fluoruro. Además, esta metodología de síntesis basada en el uso de aniones fluoruro en el medio de síntesis, resulta en materiales AEI con  
 25 relaciones Si/Al en los sólidos finales mayores de 100 (Cao et al., US20050197519, 2005), indicando una incorporación baja de aluminio en la red cristalina de la estructura AEI. Esta baja incorporación de especies aluminio limita seriamente la introducción y estabilización de especies catiónicas, como por ejemplo el  $\text{Cu}^{2+}$  (es importante indicar que las especies  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica en la red cristalina de la zeolita generan una carga negativa, que  
 30 serían las encargadas de compensar y estabilizar las especies catiónicas). Por tanto, esta

baja cantidad de aluminio en red, evitaría la preparación de catalizadores Cu-AEI eficientes para su aplicación en la RCS de NOx.

Recientemente, se ha descrito la preparación de la estructura cristalina AEI en su forma silicoaluminato con altos rendimientos de síntesis (~ 80%) utilizando cationes tetraetilfosfonio como ADEO (Maruo, et al. Chem. Lett., 2014, 43, 302-304; Sonoda, et al. J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 857). Desafortunadamente, este procedimiento necesita el uso de ADEOs derivados de fosfinas, lo cual presenta algunas desventajas importantes. Por un lado, las moléculas orgánicas derivadas de las fosfinas muestran serios problemas para el medioambiente y la salud, asociados inevitablemente a su uso. Mientras que por otro lado, la eliminación completa de las especies fosforadas atrapadas en el interior de las cavidades zeolíticas es muy complicada, especialmente en zeolitas de poro pequeño, y su proceso de eliminación requiere de etapas de calcinación a muy altas temperaturas y atmósferas de hidrógeno para la completa descomposición/eliminación de dichas especies (Sonoda, et al. J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 857).

Tal y como se ha comentado anteriormente, las zeolitas de poro pequeño sustituidas con un metal en su interior, especialmente las zeolitas de poro pequeño conteniendo átomos de cobre, presentan una excelente actividad catalítica para la RCS de NOx con amoniaco o hidrocarburos como agentes reductores en presencia de oxígeno. La preparación convencional de este tipo de metal-zeolitas se obtiene mediante procedimientos post-sintéticos de intercambio iónico del metal (Bull, et al. U.S. Patent 7601662, 2009).

Según la presente invención, se ha encontrado un nuevo procedimiento de síntesis de la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato en ausencia de compuestos nocivos como los nombrados anteriormente y con unas relaciones Si/Al adecuadas. Además, se ha descubierto que gracias a la utilización de zeolitas con alto contenido en sílice como única fuente de Si y Al en la síntesis de estos materiales, se obtienen silicoaluminatos con alto contenido en sílice además de rendimientos superiores al 80%.

30

### **Descripción de la Invención**

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato basado en el uso de otra zeolita, la zeolita Y (estructura zeolítica FAU), como única fuente de silicio y aluminio para obtener altos rendimientos de síntesis (superiores al 80%) en ausencia de otra fuente de silicio adicional,

35

de cationes derivados de cualquier fosfina y de aniones fluoruro en el medio de síntesis. En la presente invención, se puede utilizar de manera preferente el catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio como ADEO, donde la estructura cristalina FAU se transforma en la estructura cristalina AEI con altos rendimientos.

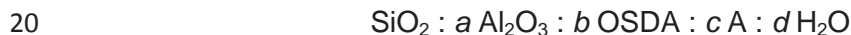
5

La presente invención también se refiere a la preparación de catalizadores basados en la estructura cristalina AEI en su forma silicoaluminato, donde se han introducido átomos de Cu por tratamientos post-sintéticos, para su posterior aplicación como catalizador, preferentemente en la RCS de NOx.

10

Así pues, la presente invención se refiere a un proceso de síntesis de un material cristalino que presenta la estructura zeolítica AEI, que puede comprender, al menos, los siguientes pasos:

- 15 (i) Preparación de una mezcla que contenga, al menos, agua, una zeolita con la estructura cristalina FAU, como puede ser la zeolita Y, como única fuente de silicio y aluminio, un catión amonio cíclico con sustituyentes alquílicos como ADEO, y una fuente de cationes alcalinos o alcalinotérreos (A), y donde la mezcla de síntesis puede tener la siguiente composición molar:



donde  $a$  está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 0.2, preferentemente entre 0.005 a 0.1, y más preferentemente entre 0.01 a 0.07;

donde  $b$  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;

25 donde  $c$  está comprendido entre el intervalo de 0 a 2; preferentemente entre 0.001 a 1, y más preferentemente entre 0.01 a 0.8;

donde  $d$  está comprendido entre el intervalo de 1 a 200, preferentemente entre 1 a 50, y más preferentemente entre 2 a 30.

- (ii) Cristalización de la mezcla obtenida en (i) en un reactor.

- 30 (iii) Recuperación del material cristalino obtenido en (ii).

Según la presente invención, el material cristalino con la estructura zeolítica FAU se utiliza en (i) como única fuente de silicio y aluminio. De manera preferente, la zeolita utilizada presenta una relación Si/Al superior a 7.

Una de las ventajas de la presente invención es que la mezcla reactiva preparada en la etapa (i) se encuentra preferentemente libre de especies fosforadas y fluoradas (incluyendo aniones fluoruro).

- 5 Según una realización preferente de la presente invención, la fuente de cationes alcalinos o alcalinotérreos puede ser cualquier fuente de estos elementos, pudiendo estar seleccionada preferentemente entre una fuente de Na, K, y combinaciones de los mismos.

Según la presente invención, el ADEO requerido en la etapa (i) puede ser cualquier catión amonio cíclico, preferentemente un amonio cuaternario cíclico con algún sustituyente alquílico en su estructura. Según una realización particular, el ADEO puede estar preferentemente seleccionado entre N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMDMP), N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (DEDMP), N,N-dimetil-2,6-dimetilpiperidinio, N-etil-N-metil-2,6-dimetilpiperidinio y combinaciones de los mismos, preferentemente el ADEO es N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio.

10  
15

Según una realización particular, el proceso de la presente invención puede comprender, además, otro ADEO denominado ADEO cooperativo, que podría estar también presente en la etapa (i), pudiendo estar seleccionado entre cualquier amonio cuaternario cíclico o cualquier otra molécula orgánica, como por ejemplo, cualquier amina o amonio cuaternario. Según una realización preferente, el ADEO cooperativo es un catión amonio, preferentemente es un catión amonio cíclico.

20

Según otra realización particular, el ADEO cooperativo es una amina.

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 200°C y más preferentemente entre 130 y 175°C; y un tiempo de cristalización que puede estar comprendido entre 6 horas y 50 días, preferentemente entre 1 y 20 días, y más preferentemente entre 1 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.

30

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

35

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. La etapa de recuperación (iii), se puede llevar a cabo por diferentes técnicas 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 recluido en el interior del material mediante un proceso de extracción.

15 Según una realización particular, la eliminación del compuesto orgánico recluido 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 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 seleccionados entre metales, protones, precursores de protones (como por ejemplo iones amonio) y mezclas de ellos, y 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 AEI obtenido según el proceso descrito anteriormente y que puede tener la siguiente composición molar:



35 donde

A es un catión alcalino o alcalinotérreo;



$o$  está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 0.2, preferentemente entre 0.005 a 0.1; y más preferentemente entre 0.01 a 0.07.

$p$  está comprendido entre el intervalo de 0 a 2, preferentemente entre 0.001 a 1; y más preferentemente entre 0.01 a 0.8.

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.

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

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



donde  $o$  está comprendido entre el intervalo 0.001 y 0.2, preferentemente entre 0.005 a 0.1; y más preferentemente entre 0.01 a 0.07.

15 donde  $p$  está comprendido entre el intervalo de 0 a 2, preferentemente entre 0.001 a 1; y más preferentemente entre 0.01 a 0.8.

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

20 Según una realización particular, el material cristalino obtenido se encuentra preferentemente libre de la presencia de fósforo y de flúor.

25 Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser intercambiado iónicamente con una fuente de metal seleccionado preferentemente entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos, y posteriormente tratado térmicamente. Así, el material zeolítico con estructura AEI puede tener la siguiente composición molar después de introducir el metal (M):



donde  $o$  está comprendido entre el intervalo 0.001 y 0.2, preferentemente entre 0.005 a 0.1; y más preferentemente entre 0.01 a 0.07.

donde  $r$  está comprendido entre el intervalo 0.001 y 1, preferentemente entre 0.001 a 0.6; y más preferentemente entre 0.001 a 0.5.

35 De manera preferente, el metal (M) intercambiado iónicamente es cobre.

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 reactivas (por ejemplo mezclas de gases) poniendo en contacto las alimentaciones con el material obtenido.

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.

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> (óxidos de nitrógeno) 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.

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.

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

**Figura 1:** Patrones de difracción de RX de los materiales obtenidos en la presente invención

### **EJEMPLOS**

A continuación se describirán ejemplos no limitativos de la presente invención.

**Ejemplo 1: Síntesis de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMDMP)**

Se mezclan 10 g de 3,5-dimetilpiperidina (Sigma-Aldrich,  $\geq 96$  % en peso) con 19.51 g de bicarbonato potásico ( $\text{KHCO}_3$ , Sigma-Aldrich; 99.7% en peso) y se disuelven en 140 ml de metanol. A continuación se añaden 54 ml de yoduro de metilo ( $\text{CH}_3\text{I}$ , Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$  en peso), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 5 días a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la mezcla reactiva se filtra para eliminar el bicarbonato potásico. La disolución filtrada se concentra parcialmente mediante rotavapor. Una vez evaporado parcialmente el metanol, la disolución se lava con cloroformo varias veces y se le añade sulfato magnésico ( $\text{MgSO}_4$ , Sigma-Aldrich,  $\geq 99.5$  % en peso). Seguidamente, la mezcla se filtra para eliminar el sulfato magnésico. La sal del amonio se obtiene por precipitación con dietiléter y posterior filtración. El rendimiento final del yoduro de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio es del 85%.

Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 10.13 g de la sal orgánica en 75.3 g de agua. A continuación se añaden 37.6 g de una resina de intercambio aniónico (Dower SBR), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (con un porcentaje de intercambio del 94 %).

**Ejemplo 2: Síntesis de la forma silicoaluminato de la estructura zeolítica AEI utilizando la zeolita con estructura FAU como única fuente de silicio y aluminio**

Se mezclan 21.62 g de una disolución acuosa al 6.9% en peso de hidróxido de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio con 1.89 g de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido sódico ( $\text{NaOH}$ , Sigma-Aldrich, 98%). La mezcla se mantiene en agitación para su homogenización durante 10 minutos. Finalmente, se adicionan 3.01 g de zeolita con estructura FAU (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  $\text{SiO}_2 / 0.047$   $\text{Al}_2\text{O}_3 / 0.2$  DMDMP : 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  $135^\circ\text{C}$  durante 7 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándolo con abundante agua, y posteriormente, se seca a  $100^\circ\text{C}$ . El material se calcina a  $550^\circ\text{C}$  durante 4h en atmósfera de aire para eliminar la materia orgánica recluida en el interior. El rendimiento de sólido obtenido es mayor del 80%.

Mediante difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura AEI (ver Figura 1). La composición química de la muestra indica una relación Si/Al de 8.2.

### 5 **Ejemplo 3: Síntesis de la forma silicoaluminato de la estructura zeolítica AEI utilizando la zeolita con estructura FAU como única fuente de silicio y aluminio**

Se mezclan 2.24 g de una disolución acuosa al 7.4% en peso de hidróxido de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio con 0.173 g de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido  
10 sódico (NaOH, Sigma-Aldrich, 98%). La mezcla se mantiene en agitación para su homogenización durante 10 minutos. Finalmente, se adicionan 0.193 g de zeolita con estructura FAU (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  $\text{SiO}_2 / 0.047$   
15  $\text{Al}_2\text{O}_3 / 0.4$  DMDMP : 0.2 NaOH : 15  $\text{H}_2\text{O}$ . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 135°C durante 7 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándolo con abundante agua, y posteriormente, se seca a 100°C. El material se calcina a 550°C durante 4h en atmósfera de aire para eliminar la materia orgánica recluida en el interior. El rendimiento de sólido obtenido es prácticamente del 90%.

20 Mediante difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura AEI (ver Figura 1). La composición química de la muestra indica una relación Si/Al de 9.0.

### 25 **Ejemplo 4: Preparación de la zeolita AEI en su forma silicoaluminato intercambiada con Cu**

La muestra sintetizada y calcinada de acuerdo al método expuesto en el Ejemplo 2 de la presente invención, se lava con 150 g de una disolución acuosa de 0.04 M de nitrato de  
30 sodio ( $\text{NaNO}_3$ , Fluka, 99% en peso) por gramo de zeolita.

0.053 g de acetato de cobre [ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , Probus, 99%) se disuelven en 48 ml de agua, y se añaden 0.48 g de la zeolita lavada previamente. La suspensión se mantiene en agitación durante 20 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, el producto  
35 obtenido se recupera mediante filtración y se lava con abundante agua. Finalmente el

material se calcina en aire a 550°C durante 4h. El contenido final de cobre en la muestra es del 4.7% en peso.

#### **Ejemplo 5: Tratamientos térmicos en presencia de vapor**

5

La muestra preparada de acuerdo con el Ejemplo 4 de la presente invención se trata con vapor (2.2 ml/min) a 750°C durante 13 horas. El sólido obtenido se caracteriza mediante difracción de rayos X, observándose los picos característicos de la estructura zeolítica AEI (ver Figura 1).

10

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

La actividad 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 típico, el catalizador sintetizado de acuerdo con la presente invención, se compacta en partículas de tamaño comprendido entre 0.25-0.42 mm, se introduce en el reactor, y se incrementa la temperatura hasta alcanzar 550°C (ver las condiciones de reacción en la Tabla 2); posteriormente, se mantiene esa temperatura durante una hora bajo un flujo de nitrógeno. Una vez se ha alcanzado la temperatura deseada, se alimenta la mezcla reactiva. La RCS de NOx se estudia empleando NH<sub>3</sub> como reductor. El NOx presente a la salida de los gases del reactor se analiza de forma continua mediante un detector quimiluminiscente (Thermo 62C). Los resultados catalíticos se encuentran resumidos en la Tabla 3.

15

20

**Tabla 2: Condiciones de reacción para la RCS de NOx.**

25

<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 NH<sub>3</sub> (ppm)</i>	530
<i>Concentración de O<sub>2</sub> (%)</i>	7
<i>Concentración de H<sub>2</sub>O</i>	5
<i>Intervalo de temperatura testeado (°C)</i>	170-550

**Tabla 3: Conversión (%) de NOx a diferentes temperaturas (200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 °C) empleando los catalizadores Cu-AEI preparados según los Ejemplo 4 y 5 de la presente invención**

Conversión (%) de NOx a diferentes temperaturas							
	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
<b>Ejemplo 4</b>	73.6	94.3	99.6	99.7	98.6	97.5	89.1
<b>Ejemplo 5</b>	55.3	89.0	97.1	97.9	95.0	89.2	78.0

5

**Ejemplo 7: Síntesis utilizando la zeolita con estructura FAU y silicato sódico como fuentes de aluminio y de silicio, respectivamente**

Se mezclan 1.982 g de una disolución acuosa al 6.4% en peso de hidróxido de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio con 0.167 g de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido sódico (NaOH, Sigma-Aldrich, 98%). La mezcla se mantiene en agitación para su homogenización durante 10 minutos. Después, se adicionan 0.084 g de zeolita con estructura FAU (CBV-500, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.2$ ) y 0.69 g de silicato sódico ( $\text{NaSiO}_3$ , Sigma Aldrich,  $\text{Na}_2\text{O}$  10.6% en peso y  $\text{SiO}_2$  26.5% en peso) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición del gel final es  $\text{SiO}_2 / 0.047 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.2 \text{ DMDMP} : 0.2 \text{ NaOH} : 15 \text{ H}_2\text{O}$ . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 135°C durante 7 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándolo con abundante agua, y posteriormente, se seca a 100°C.

20

Mediante difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura AEI. El rendimiento de sólido obtenido es menor del 40%.

**Ejemplo 8: Síntesis utilizando la zeolita con estructura FAU y LUDOX como fuentes de aluminio y de silicio, respectivamente**

Se mezclan 2.001 g de una disolución acuosa al 6.4% en peso de hidróxido de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio con 0.164 g de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido sódico (NaOH, Sigma-Aldrich, 98%). La mezcla se mantiene en agitación para su homogenización durante 10 minutos. Después, se adicionan 0.080 g de zeolita con estructura FAU (CBV-500, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.2$ ) y 0.454 g de Ludox ( $\text{SiO}_2$ , Sigma Aldrich, 40% en peso) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración

30

deseada. La composición del gel final es  $\text{SiO}_2 / 0.047 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.2 \text{ DMDMP} : 0.2 \text{ NaOH} : 15 \text{ H}_2\text{O}$ . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a  $135^\circ\text{C}$  durante 7 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándolo con abundante agua, y posteriormente, se seca a  $100^\circ\text{C}$ .

Mediante difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido es amorfo.

**Ejemplo 9: Síntesis utilizando la zeolita con estructura FAU y Aerosil como fuentes de aluminio y de silicio, respectivamente**

Se mezclan 1.996 g de una disolución acuosa al 6.4% en peso de hidróxido de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio con 0.158 g de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido sódico (NaOH, Sigma-Aldrich, 98%). La mezcla se mantiene en agitación para su homogenización durante 10 minutos. Después, se adicionan 0.078 g de zeolita con estructura FAU (CBV-500, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.2$ ) y 0.181 g de Aerosil y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición del gel final es  $\text{SiO}_2 / 0.047 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.2 \text{ DMDMP} : 0.2 \text{ NaOH} : 15 \text{ H}_2\text{O}$ . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a  $135^\circ\text{C}$  durante 7 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándolo con abundante agua, y posteriormente, se seca a  $100^\circ\text{C}$ .

Mediante difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido es amorfo.

**REIVINDICACIONES**

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

5

- (i) Preparación de una mezcla que contenga, al menos, agua, una zeolita con la estructura cristalina FAU como única fuente de silicio y aluminio, un catión amonio cíclico con sustituyentes alquílicos como ADEO, y una fuente de cationes alcalinos o alcalinotérreos (A), y donde la mezcla de síntesis tiene la siguiente composición molar:

10



donde  $a$  está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 0.2;

donde  $b$  está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 2;

donde  $c$  está comprendido entre el intervalo de 0 a 2;

15

donde  $d$  está comprendido entre el intervalo de 1 a 200;

- (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 el catión amonio cíclico utilizado como ADEO es un amonio cuaternario seleccionado entre N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMDMP), N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (DEDMP), N,N-dimetil-2,6-dimetilpiperidinio, N-etil-N-metil-2,6-dimetilpiperidinio y combinaciones de los mismos.

20

3. Proceso según la reivindicación 2, caracterizado porque el ADEO es N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio.

25

4. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende, además, otro ADEO cooperativo presente en la etapa (i), y es cualquier molécula orgánica.

30

5. Proceso según la reivindicación 4, caracterizado porque el ADEO cooperativo es un catión amonio.

6. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque el ADEO cooperativo es un catión amonio cíclico.

35



7. Proceso según la reivindicación 4, caracterizado porque el ADEO cooperativo es una amina.
8. Proceso según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en (ii) se lleva a cabo en autoclaves, en condiciones estáticas o dinámicas.
9. Proceso según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en (ii) se lleva a cabo a una temperatura entre 100 y 200°C.
10. Proceso según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el tiempo de cristalización del proceso descrito en (ii) está comprendido entre 6 horas y 50 días.
11. Proceso según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque comprende, además, añadir cristales de AEI como semillas a la mezcla de síntesis en una cantidad hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de óxidos.
12. Proceso según la reivindicación 11, caracterizado porque los cristales de AEI se añaden antes del proceso de cristalización o durante el proceso de cristalización.
13. 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.
14. Proceso según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque comprende, además, la eliminación del contenido orgánico recluso en el interior del material mediante un proceso de extracción.
15. Proceso según las reivindicaciones 1 a 13, 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.
16. Proceso según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el material obtenido es peletizado.

17. Proceso según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque cualquier catión presente en el material puede ser intercambiado mediante intercambio iónico por otros cationes utilizando técnicas convencionales.

5 18. Proceso según la reivindicación 17, caracterizado porque el catión de intercambio está seleccionado entre metales, protones, precursores de protones y mezclas de ellos.

19. Proceso según la reivindicación 18, caracterizado porque el catión de intercambio es un metal seleccionado entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB,  
10 IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos.

20. Proceso según la reivindicación 19, caracterizado porque el metal es cobre.

21. Material zeolítico con estructura AEI obtenido según el proceso descrito en las  
15 reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque tiene la siguiente composición molar



donde

A es un catión alcalino o alcalinotérreo;

o está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 0.2;

20 p está comprendido entre el intervalo de 0 a 1;

q está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 1;

r está comprendido entre el intervalo de 0 a 2;

22. Material zeolítico con estructura AEI según la reivindicación 21, caracterizado porque  
25 tiene la siguiente composición molar después de ser calcinado:



donde o está comprendido entre el intervalo 0.001 y 0.2;

donde p está comprendido entre el intervalo de 0 a 2.

30 23. Material zeolítico con estructura AEI según la reivindicación 22, caracterizado porque tiene la siguiente composición molar después de introducir el metal (M):



donde o está comprendido entre el intervalo 0.001 y 0.2;

donde r está comprendido entre el intervalo 0.001 y 1.

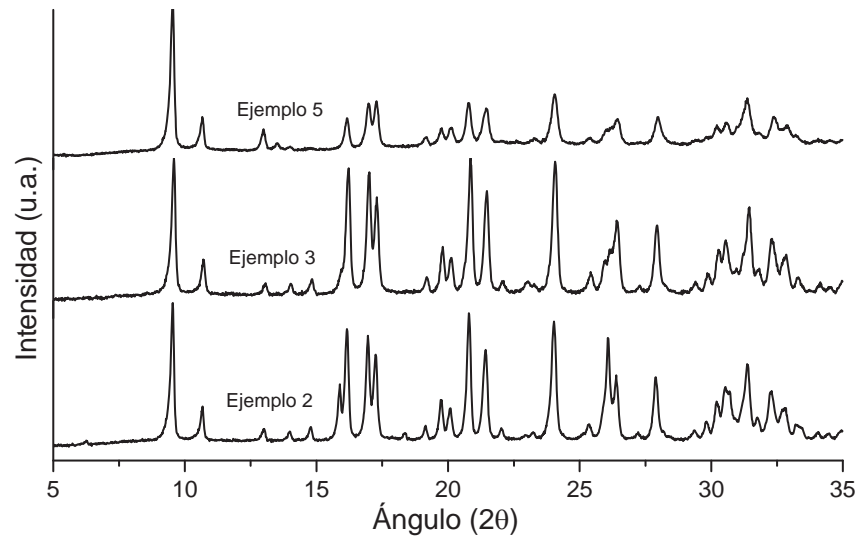
35

24. Material zeolítico con estructura AEI según la reivindicación 23, caracterizado porque el metal (M) es cobre.

5 25. Uso de un material zeolítico con estructura AEI descrito en las reivindicaciones 21 a 24 y obtenido según el proceso descrito en las reivindicaciones 1 a 20 en procesos para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o para su eliminación/separación de corrientes reactivas poniendo en contacto dicha alimentación con el material descrito.

10 26. Uso de un material zeolítico con estructura AEI según la reivindicación 25, para la producción de olefinas tras ponerlo en contacto con un compuesto orgánico oxigenado en determinadas condiciones de reacción.

15 27. Uso de un material zeolítico con estructura AEI según la reivindicación 25 para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO<sub>x</sub> (óxidos de nitrógeno) en una corriente de gas.



**FIG. 1**



- ②① N.º solicitud: 201530514  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.04.2015  
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	DUSSELIER, Michiel, et al. Influence of Organic Structure Directing Agent Isomer Distribution on the Synthesis of SSZ-39. Chemistry of Materials,30-03-2015 [online], vol. 27, nº 7, p. 2695-2702; todo el documento.	1-27
X	SONODA, Takushi, et al. Synthesis of high-silica AEI zeolites with enhanced thermal stability by hydrothermal conversion of FAU zeolites, and their activity in the selective catalytic reduction of NO x with NH 3. Journal of Materials Chemistry A, 13-11-2014 [online], vol. 3, nº 2, p. 857-865; resumen.	1-27
X	US 5968370 A (ZONES et al.) 28/09/1999, ejemplos 1-21, reivindicaciones 1-40.	1-27

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:

<p><b>Fecha de realización del informe</b> 20.07.2016</p>	<p><b>Examinador</b> V. Balmaseda Valencia</p>	<p><b>Página</b> 1/5</p>
---	--	------------------------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J29/76** (2006.01)

**B01J29/80** (2006.01)

**B01D53/00** (2006.01)

**C01B39/48** (2006.01)

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

B01J, B01D, C01B

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: 20.07.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-20	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 21-27	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-27	<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	DUSSELIER, Michiel, et al. Chemistry of Materials, vol. 27, nº 7, p. 2695-2702.	30-03-2015 [online]
D02	SONODA, Takushi, et al. Journal of Materials Chemistry A, vol. 3, nº 2, p. 857-865.	13-11-2014 [online]
D03	US 5968370 A (ZONES et al.)	28.09.1999

**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 proceso de síntesis de un material cristalino que presenta la estructura zeolítica AEI, el material resultante y su uso en procesos para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o para su eliminación/separación de corrientes reactivas, para la producción de olefinas y para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO<sub>x</sub> (óxidos de nitrógeno) en una corriente de gas.

En el documento D01, relativo a la influencia de los isómeros de lutidina como agentes directores de estructura en procesos de síntesis de la zeolita SSZ-39, se describe un proceso de síntesis de dicho material zeolítico que comprende la preparación de una mezcla que contenga agua al menos una fuente de silicio, una fuente de aluminio entre las que se contempla el uso de una zeolita con estructura FAU, un catión amonio cíclico con sustituyentes alquílicos como ADEO (N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMDMP), N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (DEDMP), N,N-dimetil-2,6-dimetilpiperidinio, Netil-N-metil-2,6-dimetilpiperidinio y combinaciones de los mismos) y una fuente de cationes alcalinos. A continuación, la cristalización de la mezcla a 140°C y la recuperación del material cristalino obtenido por centrifugación que finalmente se somete a un tratamiento térmico a 900°C (todo el documento).

El documento D02 describe la síntesis de un material cristalino que presenta la estructura zeolítica AEI mediante la conversión hidrotérmica de una zeolita con estructura cristalina FAU utilizando el catión tetraetilfosfonio como agente director de estructura y se comprueba su estabilidad térmica mejorada con respecto a los materiales zeolíticos con estructura AEI que se sintetizan utilizando como agente director de estructura el catión N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio.

A sí mismo, se estudia la actividad catalítica del material Cu-AEI en la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub> (resumen).

El documento D03 divulga un método de síntesis de un material con estructura zeolítica AEI conteniendo átomos de cobre que comprende la preparación de una mezcla de reacción que contiene al menos una fuente de alúmina (entre otras una zeolita con estructura cristalina FAU), al menos una fuente de sílice, un hidróxido alcalino y N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (DEDMP) como ADEO estando la mezcla libre de iones fluoruro, el calentamiento y cristalización de la mezcla resultante y la recuperación del material cristalino obtenido. A su vez, se estudia la actividad catalítica del material resultante como catalizador en procesos para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, para la eliminación/separación de dichos compuestos orgánicos de corrientes reactivas y para la producción de olefinas (ejemplos 1-21, reivindicaciones 1-40).

**NOVEDAD**

Ninguno de los documentos D01-D03 divulga un proceso de síntesis de un material cristalino con estructura zeolítica AEI en el que se utilice una zeolita con la estructura cristalina FAU como única fuente de silicio y aluminio. Así por tanto, el objeto de las reivindicaciones 1-20 es nuevo (Artículo 6.1 de la L.P.)

Las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 21-27 son conocidas de los documentos D01-D03. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad (Artículo 6.1 de la L.P.).



## ACTIVIDAD INVENTIVA

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 1-20 y los documentos D01-D03 radica en que ningún de dichos documentos divulga un proceso de síntesis de un material cristalino con estructura zeolítica AEI en el que se utilice una zeolita con la estructura cristalina FAU como única fuente de silicio y aluminio.

Sin embargo, no es posible reconocer la actividad inventiva de las mismas dado que el uso de una zeolita con la estructura cristalina FAU como fuente de silicio y aluminio es conocido de los documentos D01-D03 y el hecho de utilizar dicha zeolita como única fuente de silicio y aluminio no lleva ninguna ventaja técnica o efecto sorprendente asociado.

En ausencia de un efecto técnico inesperado sólo puede considerarse como una de varias posibilidades evidentes que un experto en la materia seleccionaría según las circunstancias sin el ejercicio de actividad inventiva.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-27 no implica actividad inventiva (Artículo 8.1)