

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 059**

21 Número de solicitud: 201530606

51 Int. Cl.:

B01J 29/04 (2006.01)

B01J 29/76 (2006.01)

B01D 29/88 (2006.01)

C01B 39/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

05.05.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.11.2016

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (50.0%)
C/ SERRANO 117
28006 MADRID ES y
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**CORMA CANÓS, Avelino;
MOLINER MARIN, Manuel y
MARTIN GARCIA, Nuria**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **SÍNTESIS DIRECTA DE Cu-CHA MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE UN COMPLEJO DE Cu Y TETRAETILAMONIO, Y APLICACIONES EN CATÁLISIS**

57 Resumen:

Síntesis directa de Cu-CHA mediante la combinación de un complejo de Cu y tetraetilamonio, y aplicaciones en catálisis

La presente invención se refiere a un proceso para la síntesis directa de un material con estructura zeolítica CHA en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre que puede comprender, al menos, los siguientes pasos:

(i) Preparación de una mezcla que contenga, al menos, una fuente de agua, una fuente de cobre, una poliamina, una fuente de elemento tetravalente Y, una fuente de elemento trivalente X, el catión tetraetilamonio como único ADEO y una fuente de cationes alcalinos o alcalinotérreos (A), y donde la mezcla de síntesis tiene la siguiente composición molar:

$YO_2 : a X_2O_3 : b ADEO : c A : d H_2O : e Cu : f$
Poliamina

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

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

ES 2 589 059 A1

**SINTESIS DIRECTA DE Cu-CHA MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE UN
COMPLEJO DE Cu Y TETRAETILAMONIO, Y APLICACIONES EN CATÁLISIS**

DESCRIPCION

5

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a un método de síntesis directa de la zeolita CHA en su forma silicoaluminato con átomos de cobre, utilizando la combinación específica del catión tetraetilamonio (TEA) como agente director de estructura orgánico (ADEO) y un complejo de cobre, con altos rendimientos de síntesis. La presente invención también se refiere al uso como catalizador del material zeolítico sintetizado de acuerdo con el presente procedimiento de síntesis.

Antecedentes

Las zeolitas son materiales microporosos formados por tetraedros TO_4 ($T=Si, Al, B, P, Ti, Ge...$), interconectados por átomos de oxígeno, creando poros y cavidades de tamaño y forma uniforme en el rango molecular (3-15 Å). Estos materiales zeolíticos han encontrado importantes aplicaciones como catalizadores, adsorbentes o intercambiadores de iones.

Estos materiales se emplean como catalizadores en numerosos procesos químicos, donde el uso de una determinada zeolita con propiedades físico-químicas específicas para un determinado proceso químico dependerá directamente de la naturaleza de los reactivos y productos implicados en el proceso (tales como tamaño, forma, hidrofobicidad...) y también de las condiciones de reacción. Por una parte, la naturaleza de los reactivos y productos afectará a la difusión de estas moléculas en los poros y cavidades de la zeolita, y consecuentemente, la elección de la zeolita con una topología de poro adecuada para los productos implicados en la reacción es esencial. Por otra parte, la zeolita debe ser química y estructuralmente estable en las condiciones de reacción requeridas.

Los óxidos de nitrógeno (NOx), emitidos principalmente por los automóviles durante el consumo de los combustibles fósiles, se han convertido en un serio problema medioambiental, ya que son uno de los mayores contaminantes del aire. En este sentido, la reducción selectiva catalítica (RSC) de NOx con amoníaco se ha mostrado como una forma de control eficiente de dichas emisiones no deseadas.

De entre las más de 200 estructuras zeolíticas aceptadas por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA), aquellas zeolitas de poro pequeño y grandes cavidades conteniendo átomos de cobre en posiciones extra-red, poseen una excelente actividad catalítica para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x , además de una elevada estabilidad hidrotérmica (Bull, et al., U.S. Patent 7601662, 2009; Moliner, et al., WO2013/159825, 2013). Dentro de todas las zeolitas de poro pequeño conocidas, la chabacita (código CHA asignado por la IZA) ha recibido especial atención. Este material está formado por un sistema tridireccional de poros pequeños (8A) interconectados por grandes cavidades, y además presenta dobles anillos de 6 miembros (DA6).

La zeolita CHA en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de Cu, es un excelente catalizador en la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x utilizando amoníaco como agente reductor en presencia de oxígeno. La incorporación de especies de Cu, convencionalmente, se realiza mediante tratamientos post-sintéticos de intercambio iónico de la zeolita previamente sintetizada y calcinada. Este procedimiento requiere de varios pasos, como son la síntesis hidrotérmica del silicoaluminato, calcinación del material para eliminar el ADEO, transformación a la forma amónica, intercambio iónico del metal, y finalmente, calcinación para obtener la zeolita final con el metal deseado. Todos estos pasos contribuyen a aumentar el coste total en la obtención del material catalítico.

En los últimos años, se ha descrito la síntesis directa del silicoaluminato con estructura CHA conteniendo átomos de cobre empleando como único ADEO un complejo organometálico formado por el cobre y una poliamina, con el fin de introducir especies catiónicas de cobre en las cavidades de la CHA tras calcinar la muestra en aire (Chem. Commun, 2011, 47, 9783; Chin. J. Catal. 2012, 33, 92). No obstante, las relaciones molares de Si/Al obtenidas en los sólidos finales son bajas (Si/Al ~ 4- 7). Estas bajas relaciones Si/Al pueden presentar problemas de desactivación del catalizador por procesos de desaluminización irreversible en las condiciones requeridas para la RCS de NO_x (presencia de vapor y elevadas temperaturas). Además, estas relaciones Si/Al en los sólidos finales son menores que las introducidas en los geles de síntesis, en particular la diferencia es mayor cuando se estudian relaciones Si/Al elevadas (por ejemplo, para obtener una relación Si/Al en el sólido final de 7.6, se requiere una relación teórica en el gel de 17, ver ejemplo Cu-ZJM-1-35 en la Tabla 1 de la publicación Chem. Commun. 2011, 47, 9783). Estas diferencias entre las relaciones Si/Al indican que parte de las especies Si introducidas en el medio de síntesis permanecen en disolución y no son capaces de incorporarse en los sólidos

5 finales, resultando en rendimientos de sólido bajos (menores del 50% cuando se utilizan relaciones Si/Al mayores de 7). Por otro lado, mediante este procedimiento de síntesis, tampoco es posible controlar la cantidad de cobre incorporado en la zeolita, obteniendo siempre valores superiores al 9% en peso. En general, está ampliamente reconocido en la literatura que a mayor contenido de cobre en las muestras zeolíticas, menor estabilidad hidrotérmica presenta el catalizador (Chem. Commun., 2012,48, 8264). En definitiva, esta metodología de síntesis no permite controlar la relación Si/Al y el contenido de Cu en los catalizadores, propiedades que son muy importantes para la actividad y estabilidad de los mismos.

10 El ADEO preferido para la síntesis de la zeolita CHA en su forma silicoaluminato es el catión N,N,N-tri-metil-1-adamantamonio (TMA₃A) (Zones, U.S. Patent 4544538, 1985, asignada a Chevron). Recientemente, también se ha descrito el uso del benciltrimetilamonio (BzTMA) como un ADEO eficiente para la síntesis de la forma silicoaluminato de la CHA (Miller et al., U.S. Patent 8007764, 2011, asignada a
15 Chevron).

Teniendo en cuenta la capacidad de los cationes TMA₃A y BzTMA para dirigir la formación de la CHA, recientemente se ha descrito la síntesis directa de la estructura CHA en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de Cu, utilizando mezclas específicas de dichos ADEOs con un complejo de cobre (Trukhan et al., U.S. Patent
20 2011/0076229, 2011; y Moliner et al., WO2014/090698, 2014). Estas descripciones permiten dirigir la síntesis de estos materiales en mayores rangos de Si/Al, pero presentan ciertas desventajas. La metodología descrita por Trukhan et al. requiere siempre del uso combinado de dos moléculas orgánicas, seleccionadas entre TMA₃A, BzTMA, y tetrametilamonio, además del complejo de cobre organometálico formado por la adición de amoníaco con una sal de cobre (Trukhan et al., U.S. Patent
25 2011/0076229). Con el fin de evitar el uso de combinado de varios ADEOs y, además evitar el uso de amoníaco en la preparación del material, el cual es extremadamente cáustico y peligroso, en Moliner et al. se describe la síntesis directa de la estructura CHA en su forma silicoaluminato con átomos de cobre utilizando una única molécula
30 orgánica (TMA₃A) junto a un complejo de cobre formado por una poliamina lineal comercial (tetraetilenpentamina, TEPA) y una sal de cobre. No obstante, el catión TMA₃A presenta un elevado coste, encareciendo notablemente el proceso de obtención del material deseado, y limitando las posibles aplicaciones comerciales de esta zeolita.

Por tanto, a pesar de los avances mostrados en la síntesis directa del material CHA en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre, todavía existe una necesidad por parte de la industria en disminuir los costes de preparación de este material empleando otros ADEOs más económicos para su preparación.

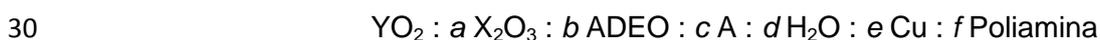
5 Descripción de la Invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis directa de la estructura zeolítica CHA en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de Cu en su interior. Este nuevo procedimiento requiere la combinación de un complejo organometálico de cobre con un ADEO comercial y económico, como el tetraetilamonio (TEA) capaz de dirigir la cristalización de la estructura zeolítica CHA. Siguiendo esta metodología de síntesis, es posible sintetizar la estructura zeolítica CHA en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre en su interior directamente con altos rendimientos de síntesis, evitando los pasos requeridos para lograr dicho material mediante los procedimientos post-sintéticos tradicionales de intercambio con el ion metálico.

La presente invención también se refiere al uso de los materiales con estructura zeolítica CHA en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre sintetizados obtenidos de acuerdo a la metodología descrita, como catalizadores activos para, por ejemplo, la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x .

Por tanto, la presente invención se refiere a un proceso para la síntesis directa del material con estructura zeolítica CHA en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre, que comprende, al menos, los siguientes pasos:

- (i) Preparación de una mezcla que contenga, al menos, una fuente de agua, una fuente de cobre, una poliamina para formar el complejo organometálico de Cu, una fuente de elemento tetravalente Y, una fuente de elemento trivalente X, el catión tetraetilamonio (TEA) como único ADEO y una fuente de cationes alcalinos o alcalinotérreos (A), y donde la mezcla de síntesis tiene la siguiente composición molar:



donde

a está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 0.2, preferentemente entre 0.005 a 0.1, and más preferentemente entre 0.01 a 0.07.

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;

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;

5 *d* está comprendido entre el intervalo de 1 a 200; preferentemente entre 1 a 50, y más preferentemente entre 2 a 20;

e está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 1; preferentemente entre 0.001 a 0.6, y más preferentemente entre 0.001 a 0.5;

10 *f* está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 1; preferentemente entre 0.001 a 0.6, y más preferentemente entre 0.001 a 0.5.

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

Según la presente invención, *Y* es un elemento tetravalente que puede estar seleccionado preferentemente entre Si, Sn, Ti, Ge y combinaciones de los mismos, y más preferentemente es Si.

La fuente de Si utilizada 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 un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas, y más preferentemente, un material previamente sintetizado cristalino.

Según la presente invención, *X* es un elemento trivalente que puede estar seleccionado preferentemente entre Al, B, Fe, In, Ga y combinaciones de los mismos, y más preferentemente es Al.

La fuente de Al utilizada puede estar seleccionada entre cualquier sal de aluminio, cualquier óxido de aluminio hidratado, cualquier alcóxido de aluminio, un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas, y más preferentemente, es un material seleccionado entre un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas, y más preferentemente, un material previamente sintetizado cristalino.

Según una realización particular de la presente invención, el material cristalino con la estructura zeolítica FAU puede ser utilizado en (i) como única fuente de Y y X, preferentemente silicio y aluminio, y que puede presentar una relación Si/Al preferentemente superior a 7.

5 Por lo tanto, según una realización particular de la presente invención, Y es Si y X es Al por lo que el proceso para la síntesis directa del material con estructura zeolítica CHA en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre con elevados rendimientos de síntesis, comprendería, al menos, los siguientes pasos:

10 (i) Preparación de una mezcla que contenga, al menos, una fuente de agua, una fuente de cobre, una poliamina para formar el complejo organometálico de Cu, una zeolita con la estructura cristalina FAU, como la zeolita Y, como única fuente de silicio y aluminio, el catión tetraetilamonio como único ADEO y una fuente de cationes alcalinos o alcalinotérreos (A), y donde la mezcla de síntesis tiene la siguiente composición molar:

15



donde

a está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 0.2, preferentemente entre 0.005 a 0.1, and más preferentemente entre 0.01 a 0.07.

20

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;

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;

25

d está comprendido entre el intervalo de 1 a 200; preferentemente entre 1 a 50, y más preferentemente entre 2 a 20;

e está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 1; preferentemente entre 0.001 a 0.6, y más preferentemente entre 0.001 a 0.5;

f está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 1; preferentemente entre 0.001 a 0.6, y más preferentemente entre 0.001 a 0.5.

30

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

Según la presente invención, cualquier fuente de Cu puede ser usada en (i). De manera preferente, la fuente de cobre puede estar seleccionada entre sales de nitrato, sulfato, oxalato, y combinaciones de las mismas, entre otras.

5 Según la presente invención, la mezcla formada en (i) está libre de cualquier fuente de fósforo.

Según una realización preferente de la presente invención, la mezcla formada en (i) puede estar libre de cualquier fuente de flúor.

10 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.

15 Según la presente invención, cualquier poliamina o mezclas de diferentes poliaminas capaces de formar un complejo con átomos de cobre pueden ser utilizadas en (i), independientemente de su forma (cíclica, lineal, ramificada...), e independientemente de la naturaleza de la amina (primaria, secundaria o terciaria). De manera preferente dicha poliamina puede estar seleccionada entre tetraetilenpentamina, trietilentetramina, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, y combinaciones de las mismas, entre otras. De manera preferente la poliamina es tetraetilenpentamina.

20 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 (por ejemplo mediante agitación de la mezcla) 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
25 comprendido entre 6 horas y 50 días preferentemente entre 1 y 20 días, y más preferentemente entre 2 y 15 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 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 el proceso de cristalización.

Según el proceso de la presente invención, 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.

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.

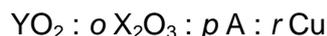
Según una realización particular, la eliminación del compuesto orgánico recluido en el interior del material se puede llevar a cabo mediante un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 25 °C, preferentemente entre 100 y 1000°C y durante un periodo de tiempo comprendido, preferentemente, entre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

Según una realización particular de la presente invención, en el proceso de obtención del material descrito anteriormente se puede introducir, además, al menos un metal mediante procesos post-síntesis como pueden ser impregnación, intercambio iónico o combinaciones de los mismos. Estos metales están preferentemente seleccionados entre metales preciosos, y más preferentemente entre Pt, Pd y combinaciones de los mismos, quedando preferentemente situados en posiciones extra-red.

Según otra realización particular de la presente invención, en el proceso de obtención del material descrito anteriormente se puede introducir, además, cualquier óxido metálico conteniendo, al menos, un metal precioso, preferentemente seleccionado entre Pt, Pd, y combinaciones de los mismos.

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

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



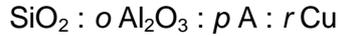
donde o está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 0.2; preferentemente entre 0.005 a 0.1, y más preferentemente entre 0.01 a 0.07;

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;

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

Según una realización particular, Y es Si y X es Al por tanto, el material zeolítico con estructura CHA podría presentar la siguiente composición molar después de ser

5 calcinado:



donde 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;

donde p está comprendido entre el intervalo de 0 a 2, preferentemente entre
10 0.001 a 1; y más preferentemente entre 0.01 a 0.8;

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

Según una realización preferente, el material obtenido es Cu-SSZ-13.

Según una realización particular de la presente invención, el material zeolítico con
15 estructura CHA obtenido puede comprender, además, un metal precioso preferentemente seleccionado entre Pd, Pt y combinaciones de los mismos.

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
20 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.

Según una realización preferente, el material obtenido en la presente invención puede ser utilizado como catalizador en reacciones de reducción catalítica selectiva (RCS) de
25 NOx (óxido de nitrógenos) en una corriente de gas. De manera particular, la RCS de NOx se realizará en presencia de agentes reductores, preferentemente seleccionados entre amonio, urea, hidrocarburos, y combinaciones de los mismos. Según esta realización particular, la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx (óxido de nitrógenos) se puede llevar a cabo utilizando un monolito como sustrato y aplicándole
30 una capa del material zeolítico obtenido según la presente invención de manera que la corriente de gas puede pasar a través de la misma llevando a cabo la reacción deseada. De la misma manera, una capa del material zeolítico obtenido según la

presente invención se puede aplicar sobre otros sustratos, como por ejemplo un filtro a través del cual pasará la corriente gaseosa.

Según otra realización particular de la presente invención, el material sintetizado de acuerdo a la presente invención y que contiene un metal precioso, tal como Pt o Pd, se puede utilizar como catalizador para la oxidación selectiva de amoníaco a nitrógeno. Según esta realización particular, la oxidación catalítica selectiva de amoníaco a nitrógeno se puede llevar a cabo utilizando un monolito como sustrato y aplicándole una capa del material zeolítico obtenido según la presente invención de manera que la corriente de gas puede pasar a través de la misma llevando a cabo la reacción deseada. De la misma manera, una capa del material zeolítico obtenido según la presente invención se puede aplicar sobre otros sustratos como por ejemplo un filtro, entre otros, a través del cual pasará la corriente gaseosa.

Según otra realización particular, el material descrito según la presente invención puede ser utilizado en la conversión de metano a metanol (Wulfers, et al. Chem. Commun. 2015, 51, 4447).

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 PXRD de los materiales Cu-silicoaluminatos con estructura CHA sintetizados según la presente invención.

Figura 2: Espectros UV-Vis de los materiales Cu-silicoaluminatos con estructura CHA sintetizados según la presente invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Síntesis directa del Cu-silicoaluminato con estructura CHA

Se mezclan 1122.2 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (CuSO_4 , Alfa Aesar, 98%) con 266.2 mg de tetraetilenpentamina (TEPA, 98%, Sigma Aldrich) para la preparación "in-situ" del complejo organometálico de cobre, manteniéndose la mezcla resultante en agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se añaden 9487.3 mg de una disolución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Sigma Aldrich, 35% en peso en agua), y 1150.1 mg de una

disolución acuosa de hidróxido sódico al 20% en peso, manteniéndose la mezcla resultante en agitación durante 15 minutos. Por último, 3608.5 mg de una zeolita con estructura FAU (CBV-720, relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=21$) se introducen en la mezcla de síntesis y se mantiene en agitación el tiempo necesario para evaporar el exceso de agua hasta lograr la concentración de gel deseada. La composición final del gel es $\text{SiO}_2 : 0.047 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.022 \text{ Cu(TEPA)}^{2+} : 0.4 \text{ TEAOH} : 0.1 \text{ NaOH} : 4 \text{ H}_2\text{O}$. El gel resultante se transfiere a un autoclave con camisa de teflón. La cristalización se lleva a cabo a 160°C durante 7 días en condiciones estáticas. El producto sólido es filtrado, lavado con abundante agua, secado a 100°C y, finalmente, calcinado en aire a 550°C durante 4 h para eliminar los restos orgánicos. El rendimiento de sólido logrado es superior al 90% (sin tener en cuenta los restos orgánicos).

El sólido se caracteriza por difracción de rayos X en polvo, obteniendo los picos característicos de la estructura CHA (ver Figura 1).

El material cristalino obtenido sin calcinar se caracteriza por espectroscopia UV-VIS para estudiar la estabilidad de las moléculas del complejo organometálico de cobre después de la cristalización de la zeolita. Como se observa en la Figura 2, el espectro UV-VIS muestra una única banda centrada a ~ 265 nm, la cual ha sido asignada a la presencia del complejo Cu-TEPA intacto en el interior de la estructura zeolítica (Franco, et al. 2013/159828, 2012).

20 **Ejemplo 2: Síntesis directa del Cu-silicoaluminato con estructura CHA**

Se mezclan 380.2 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (CuSO_4 , Alfa Aesar, 98%) con 90.2 mg de tetraetilenpentamina (TEPA, 98%, Sigma Aldrich) para la preparación "in-situ" del complejo organometálico de cobre, manteniéndose la mezcla resultante en agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se añaden 1578.0 mg de una disolución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Sigma Aldrich, 35% en peso en agua), y 230.1 mg de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 20% en peso, manteniéndose la mezcla resultante en agitación durante 15 minutos. Por último, 601.3 mg de una zeolita con estructura FAU (CBV-720, relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=21$) se introducen en la mezcla de síntesis y se mantiene en agitación el tiempo necesario para evaporar el exceso de agua hasta lograr la concentración de gel deseada. La composición final del gel es $\text{SiO}_2 : 0.047 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.045 \text{ Cu(TEPA)}^{2+} : 0.4 \text{ TEAOH} : 0.1 \text{ NaOH} : 4 \text{ H}_2\text{O}$. El gel resultante se transfiere a un autoclave con camisa de teflón. La cristalización se lleva a cabo a 160°C durante 7 días en condiciones estáticas. El producto sólido es filtrado, lavado con abundante agua, secado a 100°C y, finalmente, calcinado en aire a 550°C

durante 4 h para eliminar los restos orgánicos. El rendimiento de sólido logrado es superior al 90% (sin tener en cuenta los restos orgánicos).

El sólido es caracterizado por difracción de rayos X en polvo, obteniendo los picos característicos de la estructura CHA (ver Figura 1). Los análisis químicos de la muestra indican una relación Si/Al de 10.3 y un contenido en cobre del 4.1% en peso.

El material cristalino obtenido sin calcinar se caracteriza por espectroscopia UV-VIS para estudiar la estabilidad de las moléculas del complejo organometálico de cobre después de la cristalización de la zeolita. Como se observa en la Figura 2, el espectro UV-VIS muestra una única banda centrada a ~ 265 nm, la cual ha sido asignada a la presencia del complejo Cu-TEPA intacto en el interior de la estructura zeolítica (Franco, et al. 2013/159828, 2012).

Ejemplo 3: Síntesis directa del Cu-silicoaluminato con estructura CHA

Se mezclan 234.0 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (CuSO_4 , Alfa Aesar, 98%) con 53.2 mg de tetraetilenpentamina (TEPA, 98%, Sigma Aldrich) para la preparación "in-situ" del complejo organometálico de cobre, manteniéndose la mezcla resultante en agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se añaden 959.1 mg de una disolución acuosa de hidróxido de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Sigma Aldrich, 35% en peso en agua), 225.1 mg de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 20% en peso y 562.9 mg de agua, manteniéndose la mezcla resultante en agitación durante 15 minutos. Por último, 365.3 mg de una zeolita con estructura FAU (CBV-720, relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=21$) se introducen en la mezcla de síntesis y se mantiene en agitación el tiempo necesario para evaporar el exceso de agua hasta lograr la concentración de gel deseada. La composición final del gel es $\text{SiO}_2 : 0.047 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.045 \text{ Cu(TEPA)}^{2+} : 0.4 \text{ TEOH} : 0.2 \text{ NaOH} : 13 \text{ H}_2\text{O}$. El gel resultante se transfiere a un autoclave con camisa de teflón. La cristalización se lleva a cabo a 160°C durante 7 días en condiciones estáticas. El producto sólido es filtrado, lavado con abundante agua, secado a 100°C y, finalmente, calcinado en aire a 550°C durante 4 h para eliminar los restos orgánicos. El rendimiento de sólido logrado es superior al 90% (sin tener en cuenta los restos orgánicos).

El sólido es caracterizado por difracción de rayos X en polvo, obteniendo los picos característicos de la estructura CHA (ver Figura 1).

El material cristalino obtenido sin calcinar se caracteriza por espectroscopia UV-VIS para estudiar la estabilidad de las moléculas del complejo organometálico de cobre

después de la cristalización de la zeolita. Como se observa en la Figura 2, el espectro UV-VIS muestra una única banda centrada a ~ 265 nm, la cual ha sido asignada a la presencia del complejo Cu-TEPA intacto en el interior de la estructura zeolítica (Franco, et al. 2013/159828, 2012).

5 Ejemplo 4: Ensayos catalíticos para la reacción RCS de NO_x

La actividad catalítica para la reducción catalítica selectiva de NO_x se estudia utilizando un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo 1.2 cm de diámetro y 20 cm de largo. En un experimento 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 deseada, se alimenta la mezcla reactiva. La RCS de NO_x se estudia empleando NH₃ como reductor. El NO_x 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 2.

Tabla 1: Condiciones de reacción de la RCS de NO_x.

<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 NH₃ (ppm)</i>	530
<i>Concentración de O₂ (%)</i>	7
<i>Concentración de H₂O (%)</i>	5
<i>Intervalo de temperatura estudiado (°C)</i>	170-550

20 **Tabla 2: Conversión (%) de NO_x a diferentes temperaturas (200, 250, 300, 350, 400, 450, 500°C) empleando el catalizador Cu-CHA sintetizado siguiendo la metodología descrita en la presente invención.**

Conversión (%) de NO_x a diferentes temperaturas							
	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
Ejemplo 2	89.8	89.4	91.8	91.9	95.2	95.3	74.1

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la síntesis directa de un material con estructura zeolítica CHA en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre que comprende, al menos, los siguientes pasos:

- 5 (i) Preparación de una mezcla que contenga, al menos, una fuente de agua, una fuente de cobre, una poliamina, una fuente de elemento tetravalente Y, una fuente de elemento trivalente X, el catión tetraetilamonio como único ADEO y una fuente de cationes alcalinos o alcalinotérreos (A), y donde la mezcla de síntesis tiene la siguiente
10 composición molar:



donde

a está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 0.2;

b está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 2;

15 *c* está comprendido entre el intervalo de 0 a 2;

d está comprendido entre el intervalo de 1 a 200;

e está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 1;

f está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 1.

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

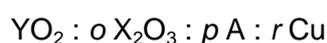
2. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 1, caracterizado porque *c* está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 1.

3. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 1, caracterizado porque Y es un elemento tetravalente seleccionado entre Si, Sn, Ti, Ge y
25 combinaciones de los mismos.

4. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 3, caracterizado porque Y es Si y proviene de una fuente seleccionada entre óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice ahumada, tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico, un material previamente sintetizado cristalino, un material
30 previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas

5. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 4, caracterizado porque la fuente de Y es un material previamente sintetizado cristalino.
6. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 1, caracterizado porque X está seleccionado entre Al, B, Fe, In, Ga y combinaciones de los mismos.
7. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 6, caracterizado porque X es Al y proviene de una fuente seleccionada entre sal de aluminio, cualquier óxido de aluminio hidratado, cualquier alcóxido de aluminio, un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas.
8. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 7, caracterizado porque la fuente de X es un material previamente sintetizado cristalino.
9. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque una zeolita con estructura FAU es la única fuente de Y y X.
10. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 1, caracterizada porque cualquier fuente de cobre puede ser utilizada en el paso (i).
11. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 10, caracterizada porque la fuente de cobre se encuentra seleccionada entre sales nitrato, sulfato, oxalato, y combinaciones de las mismas.
12. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 1, caracterizado porque la poliamina del paso (i) comprende aminas primarias, secundarias, terciarias, o mezclas de ellas.
13. Proceso para la síntesis directa de un material según reivindicación 12, caracterizado porque la poliamina requerida en el paso (i) está seleccionada entre tetraetilenpentamina, trietilentetramina, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, o mezclas de ellas.
14. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 13, caracterizado porque la poliamina utilizada en el paso (i) es tetraetilenpentamina.
15. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en (ii) se lleva a cabo en autoclaves, en condiciones estáticas o dinámicas.

16. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en (ii) se lleva a cabo a una temperatura entre 100 y 200°C.
17. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el tiempo de cristalización del proceso descrito en (ii) está comprendido entre 6 horas y 50 días.
18. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 17, 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.
19. Proceso para la síntesis directa de un material 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.
20. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque comprende, además, la eliminación del contenido orgánico recluso en el interior del material mediante un proceso de extracción.
21. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 20, 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.
22. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque el material obtenido es peletizado.
23. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque comprende, además, introducir al menos un metal precioso.
24. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 23, caracterizado porque el metal precioso está seleccionado entre Pd, Pt y combinaciones de los mismos.
25. Material zeolítico con estructura CHA obtenido según el proceso descrito en las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado por la siguiente composición molar después de ser calcinado:

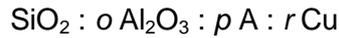


donde o está comprendido entre el intervalo de 0,001 a 0.2;

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

donde r está comprendido entre el intervalo 0.001 a 1.

26. Material zeolítico con estructura CHA obtenido según la reivindicación 25,
5 caracterizado porque Y es Si y X es Al y por la siguiente composición molar:



donde o está comprendido entre el intervalo de 0,001 a 0.2;

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

donde r está comprendido entre el intervalo 0.001 a 1.

- 10 27. Material zeolítico con estructura CHA obtenido según las reivindicaciones 25 y 26,
caracterizado porque el material es Cu-SSZ-13.

28. Material zeolítico con estructura CHA obtenido según las reivindicaciones 25 a 27,
caracterizado porque comprende, además, un metal precioso.

- 15 29. Material zeolítico con estructura CHA obtenido según la reivindicación 28,
caracterizado porque el metal precioso está seleccionado entre Pd, Pt y
combinaciones de los mismos.

30. Uso del material zeolítico con estructura CHA descrito en las reivindicaciones 25 a
29, y obtenido según el proceso descrito en las reivindicaciones 1 a 24 en procesos
para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en
20 productos de mayor valor añadido, o para su eliminación/separación de la corriente
reactiva poniendo en contacto dicha alimentación con el material descrito.

31. Uso del material zeolítico con estructura CHA según la reivindicación 30, como
catalizador para la reducción catalítica selectiva (RCS) de óxidos de nitrógeno (NOx)
en una corriente gaseosa.

- 25 32. Uso del material zeolítico con estructura CHA según la reivindicación 31, como
catalizador para la RCS de NOx, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de
un agente reductor, seleccionado entre amoníaco, urea, hidrocarburos, y
combinaciones de los mismos.

- 30 33. Uso del material zeolítico con estructura CHA según la reivindicación 30, como
catalizador en la conversión de metano en metanol.

34. Uso del material zeolítico con estructura CHA según las reivindicaciones 28 y 29, como catalizador en la oxidación selectiva de amoníaco a nitrógeno.

FIG. 1

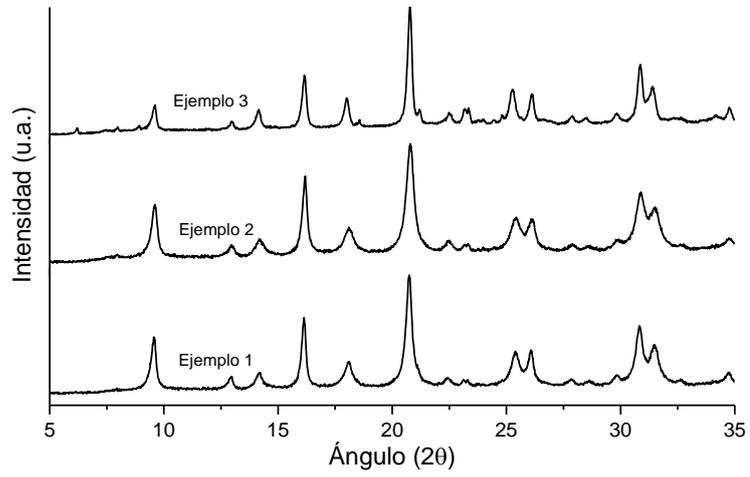
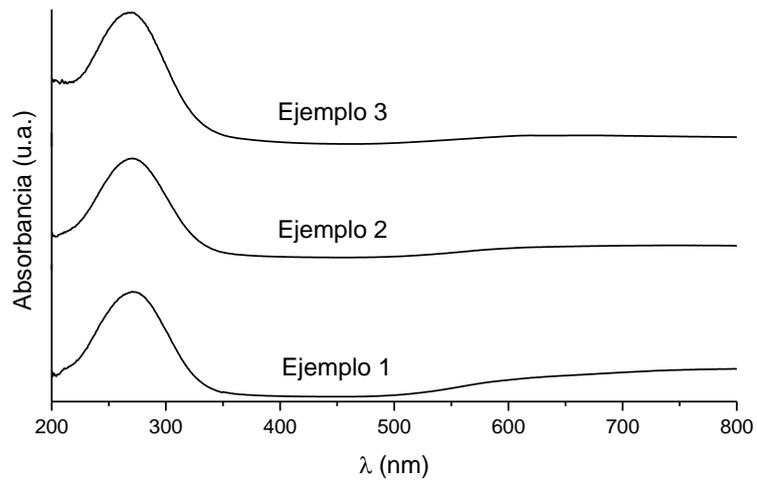


FIG. 2





- ②① N.º solicitud: 201530606
②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.05.2015
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	VERMA, Anuj A., et al. NO oxidation: a probe reaction on Cu-SSZ-13. Journal of Catalysis, 2014, vol. 312, p. 179-190; apartado 2, Tablas 1-2.	25-34
A	XIE, Lijuan, et al. Excellent Performance of One-Pot Synthesized Cu-SSZ-13 Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO _x with NH ₃ . Environmental science & technology, 2013, vol. 48, no 1, p. 566-572 (apartado 2-3).	1-34
A	GUO, Qiang, et al. Effect of the Nature and Location of Copper Species on the Catalytic Nitric Oxide Selective Catalytic Reduction Performance of the Copper/SSZ-13 Zeolite. ChemCatChem, 2014, vol. 6, no 2, p. 634-639 (páginas 635 y 638).	1-34

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
23.09.2016

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J29/04 (2006.01)

B01J29/76 (2006.01)

B01D29/88 (2006.01)

C01B39/04 (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, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.09.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-24,28,29, 33	SI
	Reivindicaciones 25-27,30-32,34	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-24	SI
	Reivindicaciones 25-34	NO

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	VERMA, Anuj A., et al. Journal of Catalysis, vol. 312, p. 179-190.	2014
D02	XIE, Lijuan, et al. Environmental science & technology, vol. 48, no 1, p. 566-572.	2013
D03	GUO, Qiang, et al. ChemCatChem, vol. 6, nº 2, p. 634-639.	2014

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 para la síntesis directa de un material con estructura zeolítica CHA que contiene átomos de cobre, el material resultante y sus uso como catalizador en procesos para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos.

En el documento D01 se estudia la oxidación de NO sobre catalizadores Cu-SSZ-13 con el fin de obtener información sobre el mecanismo de reacción en la reducción catalítica selectiva (SCR) de NOx en presencia de amoníaco y oxígeno. Dichos catalizadores presentan un contenido de cobre (en peso) comprendido entre 0,31%-18,93% , una relación atómica Si/Al de 4.5 y una relación Cu/Al comprendida entre 0,02-1,60 (apartado 2, Tablas 1-2).

El documento D02 describe la síntesis directa de un catalizador SSZ-13 basado en el uso de un complejo organometálico formado por cobre y tetrapentilamina como agente director de estructura en el que la relación final Si/Al es de 8.3 y el contenido en Cu está comprendido entre 3.6 y 10.3 (apartado 2-3).

En el documento D03 se estudia la distribución de las especies de cobre en un material zeolítico SSZ-13. Para ello se comparan dos materias Cu/SSZ-13, uno obtenido mediante síntesis directa y otro por intercambio iónico. El método de síntesis directa comprende el uso de un complejo organometálico formado por cobre y tetrapentilamina como agente director de estructura (páginas 635, 638).

NOVEDAD

Ninguno de los documentos D01-D03 divulga un procedimiento de obtención de una material zeolítico CHA que utilice el catión tetraetilamonio como único agente director de estructura (ADEO). Así como tampoco un material Cu-SSZ-13 que contenga un metal precioso (Pd, Pt o combinaciones) con una relación molar Si/Al comprendida entre 5-1000 y una relación molar Cu/Al comprendida entre 1-5 para su uso en como catalizador en la conversión de metano a metanol.

En consecuencia, el objeto de las reivindicaciones 1-24, 30 y 33 es nuevo conforme establece el Artículo 6.1 de la L.P.

Por otra parte, se considera que las características técnicas de las reivindicaciones 25-27, 30-32 y 33 (un material Cu-SSZ-13 con una relación molar Si/Al comprendida entre 5-1000 y una relación molar Cu/Al comprendida entre 1-5 para su uso en como catalizador en la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno) son conocidas del documento D01.

En dicho documento se divulga una catalizador Cu-SSZ-13 para la reducción catalítica selectiva de NOX con un contenido de cobre (en peso) comprendido entre 0,31%-18,93% , una relación atómica Si/Al de 4.5 y una relación Cu/Al comprendida entre 0,02-1,60.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 25-27, 30-32 y 33 carece de novedad (Artículo 6.1 de la L.P.)

ACTIVIDAD INVENTIVA

Se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-24 no sería obvio para un experto en la materia a la vista de los documentos D01-D03. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones implica actividad inventiva conforme establece el Artículo 8.1 de la L.P.

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 28, 29 y 33 y los documentos D01-D03 radica en la inclusión de un metal precioso (Pd o Pt) en una zeolita Cu- SSZ-13 y en su uso como catalizador en la conversión de metano a metanol. Sin embargo, no se puede reconocer la actividad inventiva de dichas reivindicaciones dado que tanto la inclusión de metales preciosos en materiales con estructura zeolítica CHA como el uso de las mismas para la conversión de metano a metanol son ampliamente conocidos del estado de la técnica. Sería, por tanto, obvio para un experto en la materia incluir un metal precioso en una zeolita Cu-SSZ-13 como la zeolita conocida de D01 y utilizarla como catalizador en la conversión de metano a metanol con una expectativa razonable de éxito sin el ejercicio de actividad inventiva.

Así por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones 28, 29 y 33 no implica actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P.)