

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 700**

21 Número de solicitud: 201731010

51 Int. Cl.:

C01B 39/02 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 29/76 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

04.08.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.02.2019

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

**GALLEGO SÁNCHEZ, Eva María;
PARIS CARRIZO, Cecilia Gertrudis;
MARTÍNEZ TRIGUERO, Luis Joaquín;
MOLINER MARIN, Manuel;
CORMA CANÓS, Avelino y
LI, Chengeng**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **SÍNTESIS DE LA ZEOLITA CHA EN SU FORMA NANOCRISTALINA, PROCEDIMIENTO DE
SÍNTESIS Y SU USO EN APLICACIONES CATALÍTICAS**

ES 2 698 700 A1

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 700**

21 Número de solicitud: 201731010

57 Resumen:

Síntesis de la zeolita CHA en su forma nanocristalina, procedimiento de síntesis y su uso en aplicaciones catalíticas.

La presente invención se refiere a un proceso de síntesis del silicoaluminato con estructura zeolítica CHA en su forma nanocristalina, que puede comprender, al menos, los siguientes pasos:

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, y una molécula orgánica capaz de dirigir la formación de la zeolita CHA (ADEO1) donde ADEO1 puede ser cualquier molécula orgánica capaz de dirigir la cristalización de la zeolita CHA, y donde la composición molar de la mezcla de síntesis puede ser la siguiente:

$\text{SiO}_2 : a \text{ Al}_2\text{O}_3 : b \text{ ADEO1} : c \text{ H}_2\text{O};$

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

DESCRIPCIÓN**SÍNTESIS DE LA ZEOLITA CHA EN SU FORMA NANOCRISTALINA,
PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS Y SU USO EN APLICACIONES CATALÍTICAS**

5

La presente invención se refiere a un nuevo proceso hidrotermal de síntesis de silicoaluminatos con estructura zeolítica del tipo CHA en forma nanocristalina, a partir de otros silicoaluminatos zeolíticos cristalinos y agentes orgánicos directores de estructura, y su uso como catalizador.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

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

20

Las zeolitas se pueden clasificar según el tamaño de sus canales y poros. En este sentido, las zeolitas con canales limitados por 8-T átomos se denominan “zeolitas de poro pequeño” (aperturas alrededor de los 4 Å), las zeolitas con canales limitados por 10-T átomos son “zeolitas de poro mediano” (aperturas alrededor de 5.5 Å), las que sus canales se encuentran limitados por 12-T átomos son “zeolitas de poro grande” (aperturas alrededor de 7 Å) y finalmente, aquellas zeolitas cuyos canales están limitados por más de 12-T átomos se denominan “zeolitas de poro extragrande” (con aperturas superiores a 7 Å) (Corma et al. Nature, 2006, 443, 842; Sun et al. Nature, 2009, 458, 1154).

30

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

35

La IZA ha otorgado el código CHA al tamiz molecular chabacita, el cual presenta una

estructura cristalina formada por un sistema tridireccional de poros pequeños interconectados por grandes cavidades (Dent et al., Nature, 1958, 181, 1794). La estructura CHA ha sido sintetizada con diversas composiciones químicas, destacando como aluminosilicato ("SSZ-13"; Zones, U.S. Patent 4544538, 1985, asignada a Chevron) o silicoaluminofosfato ("SAPO-34"; Lok et al. U.S. Patent 4440871, 1984, asignada a UOP). De manera general, se puede decir que los aluminosilicatos presentan una mayor estabilidad hidrotermal y unas mejores propiedades ácidas que los silicoaluminofosfatos homólogos (Katada et al. J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 22505).

10

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

20

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

30

En general, los aluminosilicatos con baja relación Si/Al (menor de 5) presentan una menor estabilidad hidrotermal. Así pues, con el objetivo de incrementar dicha relación Si/Al en la síntesis de la CHA, se introdujeron ADEOs más voluminosos en el medio de síntesis, tales como N,N,N-trialquil-1-adamantilamonio, N-alquil-3-quinuclidol y/o N,N,-trialquil-exoaminonorborno (Zones, U.S. Patent 4544538, 1985, asignada a

35

Chevron). Utilizando estos ADEOs, se obtiene la zeolita CHA con relaciones Si/Al entre 4-25, la cual recibe el nombre de SSZ-13.

El procedimiento preferido para la síntesis de la zeolita SSZ-13 utiliza el catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAdA) en presencia de sodio en el medio de síntesis, empleando hidróxido de aluminio y sílice como fuentes amorfas de aluminio y silicio (Zones, US Patent 4544538, 1985, asignada a Chevron). Siguiendo esta metodología de síntesis, la zeolita SSZ-13 cristaliza con un tamaño de cristal promedio entre 2-5 μm , tal y como confirma la "Comisión de síntesis de la IZA" (ver SSZ-13 en <http://www.iza-online.org/synthesis/>).

La síntesis de zeolitas en su forma nanocrystalina, es decir, con tamaños de cristal < 100 nm, es altamente deseable, dado que este tipo de materiales permiten mejorar la eficiencia de los procesos catalíticos, disminuyendo los problemas asociados a la difusión de reactivos y productos, así como la desactivación del catalizador debida a moléculas formadas a través de reacciones consecutivas de los productos intermedios y finales de la reacción (Zheng et al. J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 16756). No obstante, la preparación de una determinada zeolita en su forma nanocrystalina, de una manera eficiente y general, es decir, con amplios rangos de composición química, como por ejemplo amplios rangos de Si/Al, buenos rendimientos de síntesis (>80%), y con tamaños de partícula homogéneos con un tamaño de partícula promedio inferior a los 100 nm, es una tarea complicada.

En el caso particular del silicoaluminato CHA, se ha descrito la síntesis en su forma nanocrystalina (con tamaños comprendidos entre 50 y 100 nm), utilizando TMAdA como ADEO en presencia de sodio en el medio de síntesis, y empleando fuentes amorfas de aluminio y silicio (hidróxido de aluminio y sílice, respectivamente) (Zones et al, US 6,709,644, 2004, asignada a Chevron). Según el ejemplo 1 de dicha patente, el gel de síntesis presenta la siguiente composición final: SiO_2 : 0.02 Al_2O_3 : 0.2 NaOH : 0.2 ADEO : 12 H_2O . De acuerdo con dicha composición molar, la relación teórica de Si/Al en el gel de síntesis sería de ~25, mientras que el sólido obtenido según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 de dicha patente presenta un relación Si/Al de ~11. La diferencia entre las relaciones Si/Al en el medio de síntesis y en el sólido final indicaría un bajo rendimiento de síntesis, con valores menores del 50% en peso respecto a los óxidos inorgánicos iniciales introducidos en la preparación del material.

Recientemente, también se ha descrito la síntesis de la zeolita CHA en su forma nanocrystalina introduciendo un surfactante, cetiltrimetilamonio (CTMA) en el medio de síntesis de la CHA tradicional (Li et al., Catal. Sci. Technol., 2016, 6, 5856). El gel de síntesis presenta las siguientes relaciones molares: $\text{SiO}_2 : 0.025 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.2 \text{ NaOH} : 0.2$ TMAda : 0.12 CTMA : 44 H_2O . El material resultante presenta un buen rendimiento de síntesis, con valores similares de Si/Al en el gel de síntesis y en el sólido final (20 y 17, respectivamente), pero con una distribución de tamaño de cristal en un amplio rango, desde 50 a 200 nm.

Finalmente, se ha descrito la síntesis del silicoaluminato CHA con tamaños de cristal promedio cercanos a los 100 nm en determinadas relaciones Si/Al (entre 39 y 60), utilizando para ello la estructura zeolítica FAU como fuente de silicio y aluminio en presencia de sodio y TMAda en el medio de síntesis (Takata et al., Micropor. Mesopor. Mater., 2016, 225, 524). Desafortunadamente, cuando la relación Si/Al es inferior a 35, el tamaño de cristal promedio de los materiales tipo CHA sintetizados es siempre superior a los 100 nm.

Tal y como se muestra, existen muy pocos ejemplos en la literatura donde se describa de forma eficiente la síntesis de la zeolita CHA en su forma silicoaluminato con tamaños de partícula promedio pequeños. Además, y de manera relevante, en todos ellos se muestra la presencia de sodio en el medio de síntesis. Como se ha observado, la metodología descrita por Zones et al, utilizando fuentes de silicio y aluminio amorfas en presencia de sodio, resulta en materiales cristalinos con bajos rendimientos de síntesis (Zones et al, US 6,709,644, 2004, asignada a Chevron). Por otro lado, la metodología descrita por Li et al., introduciendo un surfactante en el medio de síntesis en presencia de cationes alcalinos, no permite controlar el tamaño de partícula promedio en valores menores a 100 nm (Li et al., Catal. Sci. Technol., 2016, 6, 5856). Mientras que el uso de la zeolita FAU como fuente de silicio y aluminio en presencia de cationes alcalinos, resulta en tamaños de cristal superiores a los 100 nm cuando las relaciones de Si/Al son menores de 35 (Takata et al., Micropor. Mesopor. Mater., 2016, 225, 524), relaciones que suelen ser las deseadas para la aplicación de zeolitas ácidas como catalizadores en la mayoría de los procesos químicos.

Además, el uso de cationes alcalinos en el medio de síntesis resulta en materiales

zeolíticos con cationes alcalinos en posiciones extra-red compensando la carga negativa introducida por los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica. Dado que su presencia limita las propiedades ácidas de los materiales, se requiere de procesos de intercambio post-sintético con el fin de reemplazar dichos cationes inorgánicos por protones. Para ello, el proceso preferido es un intercambio con una sal de amonio, y su posterior tratamiento térmico a alta temperatura para generar los centros ácidos. Por tanto, la preparación de un material zeolítico, sintetizado de manera directa en ausencia de cationes alcalinos o alcalinotérreos, permitirá eludir la necesidad de las etapas post-sintéticas requeridas para poder eliminar los cationes inorgánicos de la zeolítica.

Con todo ello, existe la necesidad de encontrar un procedimiento eficiente que permita la síntesis de la estructura zeolítica CHA en su forma silicoaluminato en ausencia de cationes alcalinos, con tamaños de cristal promedio menores de 100 nm y buenos rendimientos de síntesis (>80%).

En la presente memoria se muestra la preparación eficiente de la zeolita CHA en su forma silicoaluminato con tamaños de cristal controlado y menor de 100 nm, en ausencia de cationes alcalinos, dando lugar a catalizadores con comportamientos catalíticos superiores a los descritos hasta el momento en determinados procesos catalíticos, como por ejemplo para la obtención selectiva de olefinas ligeras a partir de metanol en el proceso metanol a olefinas (MTO).

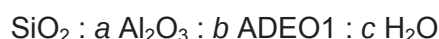
DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis del silicoaluminato con estructura zeolítica CHA en su forma nanocristalina, utilizando una zeolita con la estructura cristalina FAU como única fuente de silicio y aluminio, en condiciones esencialmente libres de cationes alcalinos. El sólido resultante presenta altos rendimientos de síntesis (> 80%) y un tamaño de cristal promedio menor de 100 nm. La presente invención también se refiere al posterior uso de dicho material sintetizado como catalizador en diversos procesos catalíticos, preferentemente como catalizador en el proceso de transformación de metanol en olefinas ligeras (MTO).

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de un material

zeolítico con la estructura CHA en su forma nanocrystalina en condiciones libre de cationes alcalinos o alcalinotérreos y que puede comprender, al menos, los siguientes pasos:

- 5 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, y una molécula orgánica capaz de dirigir la formación de la zeolita CHA (ADEO1), y donde la mezcla de síntesis puede tener la siguiente composición molar:



10 donde a está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 0.2, preferentemente entre 0.005 a 0.1, y más preferentemente entre 0.015 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;

15 donde c 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; y

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

20 Según la presente invención, el material cristalino con la estructura zeolítica FAU que se utiliza en (i) como única fuente de silicio y aluminio es zeolita Y. 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 cationes alcalinos y alcalinotérreos.

25 Según la presente invención, el ADEO requerido en la etapa (i), ADEO1, puede ser cualquier molécula orgánica capaz de dirigir la cristalización de la zeolita CHA, preferentemente, está seleccionado entre un amonio cuaternario cíclico, un amonio cuaternario con, al menos, un grupo sustituyente cíclico en su estructura y combinaciones de los mismos. Según una realización particular, el ADEO requerido en la etapa (i) puede ser un amonio cuaternario y estar preferentemente seleccionado entre N,N,N-trimetil-1-adamantamonio, 3,3,6,6-tetrametil-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-io, (4*R*,7*S*)-2,2-dimetil-2,3,3a,4,7,7a-hexahidro-1*H*-4,7-etanoisindol-2-io, N,N,N-trimetilciclohexilamonio, N,N,N-trimetilbencilamonio, 1-metilquinuclidin-1-io, y

combinaciones de los mismos.

Según una realización particular, el ADEO requerido en la etapa (i) es N,N,N-trimetil-1-adamantamonio.

5

Según otra realización particular, el ADEO requerido en la etapa (i) es 3,3,6,6-tetrametil-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-io.

10

Según otra realización particular, el ADEO requerido en la etapa (i) es (4*R*,7*S*)-2,2-dimetil-2,3,3a,4,7,7a-hexahidro-1*H*-4,7-etanoisindol-2-io.

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 molécula orgánica, preferentemente seleccionada entre 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 paso de cristalización descrito en (ii) se puede llevar a cabo preferentemente en autoclaves, en condiciones que pueden ser estáticas o dinámicas a una temperatura seleccionada preferentemente entre 80 y 200°C, más preferentemente entre 120 y 175°C, y más preferentemente entre 130 y 175°C, y un tiempo de cristalización que puede estar comprendido entre 6 horas y 30 días, preferentemente entre 1 y 20 días, y más preferentemente entre 1 y 14 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 del proceso de cristalización.

35

Según el proceso descrito, después de la cristalización descrita en (ii), el sólido resultante se separa de las aguas madre y se recupera. El paso de recuperación (iii) se puede llevar a cabo por diferentes 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 cualquier técnica de eliminación/extracción conocida.

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.

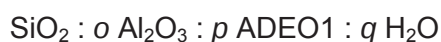
Según otra realización particular, el material producido según la presente invención puede ser peletizado utilizando cualquier técnica conocida.

Según una realización preferente, dependiendo de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del material, se puede introducir cationes en el material final calcinado utilizando técnicas convencionales. Dicho catión de intercambio puede estar seleccionado entre metales, protones, precursores de protones y mezclas de ellos.

Según una realización particular, el catión de intercambio es un metal que puede estar 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.

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

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



donde

o está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 0.2, preferentemente entre 0.005 a 0.1; y más preferentemente entre 0.015 a 0.07,

p 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,

5 q está comprendido en el intervalo de 0 a 2, preferentemente entre 0 a 1.5, y más preferentemente entre 0 a 1.

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



donde

donde o está comprendido entre el intervalo 0.001 y 0.2, preferentemente entre 0.005 a 0.1; y más preferentemente entre 0.015 a 0.07.

15

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

Según una realización particular, el material cristalino obtenido se encuentra
20 preferentemente libre de la presencia de cationes alcalinos o alcalinotérreos.

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,
25 IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos. Así, el material zeolítico con estructura CHA 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,

30 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.

Según una realización particular, el metal (M) es preferentemente cobre.

35

El material cristalino de la presente invención puede también combinarse íntimamente con componentes hidrogenantes-deshidrogenantes como por ejemplo platino, paladio, níquel, renio, cobalto, tungsteno, molibdeno, vanadio, cromo, manganeso, hierro y combinaciones de los mismos. Estos elementos pueden ser introducidos en su forma catiónica y/o a partir de sales u otros compuestos que por descomposición generen el componente metálico u óxido en su forma catalítica adecuada.

La presente invención también se refiere al uso de los materiales descritos anteriormente y obtenidos según el procedimiento de síntesis 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. Dicho compuesto oxigenado puede estar preferentemente seleccionado entre metanol, etanol, o mezclas de los mismos.

De manera particular, al alimentar metanol las olefinas obtenidas son mayoritariamente etileno y propileno. El etileno y propileno pueden ser utilizados para la preparación de 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_x (óxidos de nitrógeno) en una corriente de gas. De manera particular, la RCS de NO_x 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, hierro o combinaciones de ellos, 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

5

FIG. 1 Algunos ejemplos de moléculas orgánicas utilizadas como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) en la presente invención.

:

10

FIG. 2 Patrones de difracción de los materiales obtenidos en los Ejemplos 4-13 de la presente invención.

FIG. 3 Imágenes de SEM de los materiales obtenidos según los Ejemplos 4-13 de la presente invención.

15

FIG. 4 Valores de conversión de metanol a 350°C y WHSV=0.8 h⁻¹, obtenidos utilizando como catalizadores los materiales sintetizados según los Ejemplos 4, 6, 11, 12 y 13 de la presente invención.

20

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

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Síntesis de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda)

25

Se mezclan 29.6 g de 1-Adamantina (Sigma-Aldrich) con 64 g de carbonato potásico (Sigma-Aldrich) y se disuelven en 320 ml de cloroformo. A continuación, se añaden 75 g de yoduro de metilo (Sigma-Aldrich), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 5 días a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la mezcla reactiva se filtra para eliminar las sales inorgánicas. La sal orgánica del amonio cuaternario se obtiene por precipitación, y posterior lavado, con éter dietílico. El rendimiento final del yoduro de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio es del 85%.

35

Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 51.3 mmol de la sal orgánica en agua. A continuación se añaden 51 g de una resina de intercambio

aniónico (Amberlite IRN-78), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (con un porcentaje de intercambio del 95 %).

5 **Ejemplo 2: Síntesis de 3,3,6,6-tetrametil-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-io (TTMAH)**

Se disuelven 10 g (90.8 mmol) de 6,6-dimetil-3-azabicyclo[3.1.0]hexano en 200 ml de metanol. Se enfría la disolución a 0°C en baño de hielo. Seguidamente se añaden 6.3 g de carbonato potásico anhidro (45.4 mmol) y se deja reaccionar durante unos minutos. Por último, gota a gota se adicionan 77.3 g de yoduro de metilo (54.6 mmol). Una vez que la mezcla resultante alcanza temperatura ambiente, se deja reaccionar durante 48 h. Finalizada la reacción, se evapora el disolvente, obteniéndose un residuo sólido. Se añaden 200 ml de cloroformo para disolver la sal orgánica de amonio cuaternario y se filtra para separar el producto de las sales inorgánicas. Por último, se obtiene el yoduro de 3,3,6,6-tetrametil-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-io mediante recristalización con éter dietílico, con un rendimiento del 87%.

Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 50 mmol de la sal orgánica en agua. A continuación se añaden 50 g de una resina de intercambio aniónico (Amberlite IRN-78), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de 3,3,6,6-tetrametil-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-io (con un porcentaje de intercambio del 96 %).

25 **Ejemplo 3: Síntesis de (4*R*,7*S*)-2,2-dimetil-2,3,3a,4,7,7a-hexahidro-1*H*-4,7-etanoisoindol-2-io (DMHHE)**

Se disuelven 12 g (150 mmol) de 1,3-ciclohexadieno y 16.7 g (150 mmol) de N-metilmaleimida en 300 ml de tolueno, manteniéndose la mezcla a reflujo durante 4 días. Después de enfriar, se evapora el disolvente, obteniéndose un residuo sólido. El producto de reacción se obtiene mediante precipitación con una mezcla de hexano-acetato de etilo 90:10. El precipitado resultante se filtra y lava con hexano para obtener así el aducto Diels-Alder.

A una suspensión de 8.3 g de LiAlH₄ (218 mmol) en 450 ml de tetrahidrofurano anhidro (THF_{anh}) a -10°C y en atmósfera de N₂, se añade lentamente el aducto Diels-Alder

(16.6 g; 87 mmol) disuelto en 150 ml de THF_{anh}. Cuando finaliza la adición, la mezcla en agitación se deja estabilizar y alcanzar temperatura ambiente. Luego se calienta a reflujo durante 8 h y, posteriormente, se deja a temperatura ambiente durante toda la noche. Se enfría nuevamente la mezcla a -10 °C, y se detiene la reacción mediante
 5 adición muy lenta y controlada de H₂O (10 ml), una disolución acuosa al 15% (p/p) de NaOH (10 ml) y, por último, agua destilada (10 ml). Después de 1 hora en agitación a temperatura ambiente, se filtra la mezcla para separar las sales inorgánicas, se evapora parcialmente el disolvente, y se extrae la mezcla con diclorometano. La combinación de extractos orgánicos se lava con salmuera y se seca con MgSO₄
 10 anhidro. Por último, se evapora el disolvente, proporcionando el correspondiente producto reducido (rendimiento del 89%).

A una disolución en cloroformo (300 ml) de la amina (12.6 g; 77.4 mmol) obtenida en la etapa anterior, se añade gradualmente CH₃I (43.7 g; 308 mmol). La mezcla se
 15 mantiene en agitación durante 4 días a temperatura ambiente. Se evapora el disolvente y la sal cuaternaria deseada se obtiene mediante precipitación con una mezcla de acetato de etilo-dietil éter.

Para preparar la forma hidróxido de la sal orgánica anterior: se disuelven 30 mmol de
 20 la sal orgánica en agua. A continuación se añaden 50 g de una resina de intercambio aniónico (Amberlite IRN-78), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, la disolución se filtra y se obtiene el hidróxido de (4*R*,7*S*)-2,2-dimetil-2,3,3a,4,7,7a-hexahidro-1*H*-4,7-etanoisindol-2-io (con un porcentaje de intercambio del 94 %).

25

Ejemplo 4: Síntesis utilizando TMAda como ADEO y FAU como fuente de silicio y aluminio, en ausencia de cationes alcalinos

Se mezclan 23.9 g de una disolución acuosa al 6.7% en peso del hidróxido de TMAda
 30 (obtenido según el Ejemplo 1) y 2.27 g de zeolita Y (CBV720, Si/Al~14, Zeolyst). La mezcla se mantiene en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es: SiO₂ / 0.036 Al₂O₃ / 0.4 TMAda / 5 H₂O. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 175°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se
 35 recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El

sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 6 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 90%.

5 Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura CHA (ver Ejemplo 4 en la Figura 2). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 14.2. El tamaño de cristal promedio es de 50-70 nm (ver imagen de SEM en la Figura 3).

10 **Ejemplo 5: Síntesis utilizando TMAda como ADEO y FAU como fuente de silicio y aluminio, en ausencia de cationes alcalinos**

Se mezclan 1.06 g de una disolución acuosa al 13.24% en peso del hidróxido de TMAda (obtenido según el Ejemplo 1) y 0.104 g de zeolita Y (CBV760, Si/Al~26, Zeolyst). La mezcla se mantiene en agitación hasta lograr la concentración deseada.

15 La composición final del gel es: SiO_2 / 0.019 Al_2O_3 / 0.4 TMAda / 5 H_2O . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 175°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 6 horas. El rendimiento de sólido

20 obtenido es superior al 90%.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura CHA (ver Ejemplo 5 en la Figura 2). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 24.1. El tamaño de cristal

25 promedio es de 60-80 nm (ver imagen de SEM en la Figura 3).

Ejemplo 6: Síntesis utilizando TTMAH como ADEO y FAU como fuente de silicio y aluminio, en ausencia de cationes alcalinos

30 Se mezclan 15.57 g de una disolución acuosa al 7.3% en peso del hidróxido de 3,3,6,6-tetrametil-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-ol (TTMAH, obtenido según el Ejemplo 2) y 1.2 g de Y zeolita (CBV720, Si/Al~14, Zeolyst). Se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es: SiO_2 / 0.036 Al_2O_3 / 0.2 TTMAH / 3 H_2O . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa

35 de teflón y se calienta a 175°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido

este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 6 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 90%.

- 5 Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura CHA (ver Ejemplo 6 en la Figura 2). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 14.2. El tamaño de cristal promedio es de 60-80 nm (ver imagen de SEM en la Figura 3).

10 **Ejemplo 7: Síntesis utilizando DMHHE como ADEO y FAU como fuente de silicio y aluminio, en ausencia de cationes alcalinos**

Se mezclan 7.04 g de una disolución acuosa al 10.4% en peso del hidróxido de DMHHE (obtenido según el Ejemplo 3) y 0.6 g de zeolita Y (CBV720, Si/Al~14, Zeolyst). La mezcla se mantiene en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es: SiO_2 / 0.036 Al_2O_3 / 0.4 DMHHE / 3 H_2O . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 175°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 6 horas.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura CHA (ver Ejemplo 7 en la Figura 2). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 14.5. El tamaño de cristal promedio es de 60-80 nm (ver imagen de SEM en la Figura 3).

Ejemplo 8: Síntesis utilizando TMAda como ADEO y FAU como fuente de silicio y aluminio, en presencia de cationes alcalinos

30 Como referencia se llevó a cabo una síntesis en presencia de iones alcalinos. Se mezclan 3.39 g de una disolución acuosa al 11.4% en peso del hidróxido de TMAda (obtenido según el Ejemplo 1) con 0.22 g de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido de sodio (NaOH, Sigma-Aldrich). A continuación, se añaden 0.47 g de zeolita Y (CBV720, Si/Al~14, Zeolyst), y la mezcla resultante se mantiene en agitación hasta 35 lograr la concentración deseada. La composición final del gel es: SiO_2 / 0.036 Al_2O_3 /

0.25 TMAda / 0.15 NaOH / 5 H₂O. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 175°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en
5 aire a 550°C durante 6 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 85%.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura CHA (ver Ejemplo 8 en la Figura 2). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 14.0. El tamaño de cristal
10 promedio es de 200-250 nm (ver imagen de SEM en la Figura 3).

Este ejemplo muestra claramente que la presencia de cationes alcalinos en un medio de síntesis comparable al presentado anteriormente en el Ejemplo 4, favorece la cristalización de una zeolita CHA con tamaños de cristal considerablemente mayores.
15

Ejemplo 9: Síntesis utilizando TMAda como ADEO y fuentes de silicio y aluminio amorfas, en ausencia de cationes alcalinos

Se mezclan 14.83 g de una disolución acuosa al 11.4% en peso del hidróxido de
20 TMAda (obtenido según el Ejemplo 1) con 1.2 g de sílice ahumada (Sigma-Aldrich) y 0.11 g de hidróxido de aluminio [Al(OH)₃, 63 % en peso de Al₂O₃, Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es: SiO₂ / 0.033 Al₂O₃ / 0.4 TMAda / 5 H₂O. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 175°C durante
25 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 550°C durante 6 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 90%.

30 Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura CHA (ver Ejemplo 9 en la Figura 2). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 14.2. La muestra presenta un tamaño de cristal promedio de ~ 1 µm (ver imagen de SEM en las Figura 3).

35 Este ejemplo muestra claramente que el uso de fuentes amorfas de silicio y aluminio, a

pesar de no estar presentes cationes alcalinos en el medio de síntesis, también favorece la cristalización de la zeolita CHA con tamaños de cristal considerablemente más grandes que los obtenidos en el Ejemplo 4. Cabe indicar, que las condiciones de síntesis del presente ejemplo son comparables a las llevadas a cabo en el Ejemplo 4, únicamente cambiando las fuentes iniciales de silicio y aluminio. Por tanto, la combinación de los Ejemplos 4 y 9, muestran claramente la necesidad de utilizar la zeolita Y como fuente de silicio y aluminio en un medio sustancialmente libre de cationes alcalinos, con el fin de obtener el silicoaluminato CHA en su forma nanocrystalina con excelentes rendimientos de síntesis.

Ejemplo 10: Síntesis utilizando TTMAH como ADEO y fuentes de silicio y aluminio amorfas, en ausencia de cationes alcalinos

Se mezclan 15.57 g de una disolución acuosa al 7.3% en peso del hidróxido de 3,3,6,6-tetrametil-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-ilo (TTMAH, obtenido según el Ejemplo 2) con 0.11 g de hidróxido de aluminio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, 63 % en peso de Al_2O_3 , Sigma-Aldrich]. La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 3.0 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich), y el gel resultante, se mantiene en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es: SiO_2 / 0.034 Al_2O_3 / 0.2 TTMAH / $3\text{H}_2\text{O}$. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 175°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C .

Mediante difracción de rayos X, se observa que el sólido obtenido presenta un patrón característico de un material amorfo (ver Ejemplo 10 en la Figura 2).

En este caso particular, las condiciones de síntesis son análogas a las utilizadas en el Ejemplo 6 de la presente invención, observándose que el uso de fuentes amorfas de silicio y aluminio, a diferencia de la zeolita Y como fuente inicial de silicio y aluminio, no permiten la cristalización de la zeolita CHA, mostrando nuevamente la capacidad única de la zeolita Y en un medio de síntesis sustancialmente libre de cationes alcalinos de dirigir la cristalización de la zeolita CHA en su forma nanocrystalina con excelentes rendimientos de síntesis (ver Ejemplo 6).

Ejemplo 11: Síntesis utilizando TMAda como ADEO y fuentes de silicio y aluminio amorfas, en presencia de cationes alcalinos

- 5 Según el procedimiento descrito en la patente original de Zones (U.S. Patent 4544538, 1985, asignada a Chevron), se sintetiza el silicoaluminato de la zeolita CHA en su forma convencional. Para ello, se mezclan 23.9 g de una disolución acuosa al 6.7% en peso del hidróxido de TMAda (obtenido según el Ejemplo 1) con 0.065 g de hidróxido de sodio (NaOH, Sigma-Aldrich). A continuación, se introducen 2.27 g de sílice
- 10 ahumada (Sigma_Aldrich) y 0.17 g de hidróxido de aluminio $[Al(OH)_3]$, 63 % en peso de Al_2O_3 , Sigma-Aldrich], manteniendo la mezcla resultante en agitación hasta lograr la concentración deseada (añadiendo agua si fuese necesario). La composición final del gel es: SiO_2 / 0.025 Al_2O_3 / 0.2 TMAda / 0.2 NaOH / 44 H_2O . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 160°C durante 6 días en
- 15 condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 580°C durante 3 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 90%.
- 20 Con el fin de eliminar los cationes sodio que puedan quedar recluidos en el interior de la zeolita sintetizada, 0.5 g del sólido calcinado se intercambian con 5 ml de una disolución acuosa 1 M de cloruro amónico (NH_4Cl , Sigma-Aldrich), manteniendo una relación sólido/líquido de 10 g/l a temperatura ambiente durante 10 h. Posteriormente, el sólido seco obtenido tras un proceso de filtración y lavado con agua, se calcina en
- 25 aire a 500°C durante 3 horas.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura CHA (ver Ejemplo 11 en la Figura 2). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 15.3. El tamaño de cristal

30 promedio es de 1.5-2.5 μm (ver imagen de SEM en la Figura 3).

Siguiendo el procedimiento clásico descrito en la literatura para la síntesis de la zeolita SSZ-13 con altas relaciones Si/Al (Zones, U.S. Patent 4544538, 1985, asignada a Chevron), se obtiene un sólido con tamaños de cristal muy grandes, tal y como

35 también reprodujeron Lobo y Schreyeck para la "Comisión de síntesis de la IZA" (ver

SSZ-13 en <http://www.iza-online.org/synthesis/>).

Ejemplo 12: Síntesis de la zeolita SSZ-13 en su forma nanocrystalina utilizando un surfactante y cationes alcalinos

5

Según el procedimiento descrito en el trabajo (Li et al., Catal. Sci. Technol., 2016, 6, 5856), se sintetiza la forma nanocrystalina de la zeolita CHA utilizando un surfactante y cationes alcalinos. Se mezclan 23.9 g de una disolución acuosa al 6.7% en peso del hidróxido de TMA da (obtenido según el Ejemplo 1) con 0.031 g de hidróxido de sodio (NaOH, Sigma-Aldrich). A continuación, se introducen 2.27 g de sílice (Sigma-Aldrich) y 0.15 g de hidróxido de aluminio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, 63 % en peso de Al_2O_3 , Sigma-Aldrich], manteniéndose el gel resultante en agitación hasta lograr la concentración deseada (añadiendo agua si fuera necesario). La composición final del gel es: SiO_2 / 0.025 Al_2O_3 / 0.2 TMA da / 0.2 NaOH / 44 H_2O . Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 160°C durante 1 día en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, se introducen 3.31 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Sigma-Aldrich) y el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 580°C durante 3 horas. El rendimiento de sólido obtenido es superior al 90%.

20

Con el fin de eliminar los cationes sodio que puedan quedar recluidos en el interior de la zeolita sintetizada, 0.5 g del sólido calcinado se intercambian con 5 ml de una disolución acuosa 1 M de cloruro amónico (NH_4Cl , Sigma-Aldrich), manteniendo una relación sólido/líquido de 10 g/l a temperatura ambiente durante 10 h. Posteriormente, el sólido seco obtenido tras un proceso de filtración y lavado con agua, se calcina en aire a 500°C durante 3 horas.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura CHA (ver Ejemplo 12 en la Figura 2). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 17.0. El tamaño de cristal promedio es de 50-200 nm (ver imagen de SEM en la Figura 3).

Ejemplo 13: Síntesis de la zeolita nanocrystalina SSZ-62 (CHA) utilizando fuentes de silicio y aluminio amorfas, y cationes alcalinos en el medio de síntesis

35

Según el procedimiento descrito en la patente original de Zones (Zones et al, US 6709644, 2004, asignada a Chevron), se sintetiza la zeolita CHA en su forma nanocrystalina utilizando fuentes de silicio y aluminio amorfas, y cationes alcalinos en el medio de síntesis. Para ello, se mezclan 25 g de una disolución acuosa al 13.5% en peso del hidróxido de TMA da (obtenido según el Ejemplo 1) con 1.28 g de hidróxido de sodio (NaOH, Sigma-Aldrich). A continuación, se añaden 0.44 g de hidróxido de aluminio [Al(OH)₃, 63 % en peso de Al₂O₃, Sigma-Aldrich], y 12.02 g de una disolución acuosa de sílice coloidal al 40% en peso (Ludox HS-40, Sigma-Aldrich), y el gel resultante, se mantiene en agitación hasta lograr la concentración deseada (añadiendo agua si fuese necesario). La composición final del gel es: SiO₂ / 0.033 Al₂O₃ / 0.2 TMA da / 0.4 NaOH / 20 H₂O. Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 160°C durante 2 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 580°C durante 3 horas. El rendimiento de sólido obtenido es inferior al 50%.

Con el fin de eliminar los cationes sodio que puedan quedar recluidos en el interior de la zeolita sintetizada, 0.5 g del sólido calcinado se intercambian con 5 ml de una disolución acuosa 1 M de cloruro amónico (NH₄Cl, Sigma-Aldrich), manteniendo una relación sólido/líquido de 10 g/l a temperatura ambiente durante 10 h. Posteriormente, el sólido seco obtenido tras un proceso de filtración y lavado con agua, se calcina en aire a 500°C durante 3 horas.

Mediante difracción de rayos X se confirma que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura CHA (ver Ejemplo 13 en la Figura 2). La composición química de la muestra final presenta una relación Si/Al de 8.6. El tamaño de cristal promedio es de 20-30 nm (ver imagen de SEM en la Figura 3).

Esta metodología de síntesis, presenta una bajo rendimiento de síntesis del material nanocrystalino CHA, con eficiencias inferiores al 50%.

Ejemplo 14: Ensayo catalítico para la reacción de metanol a olefinas

La actividad de la muestras ha sido probada en la transformación de metanol a olefinas en un reactor isoterma de lecho fijo en las siguientes condiciones de reacción:

WHSV= 0.8 h⁻¹, presión atmosférica, temperatura de reacción = 350°C, catalizador = 50 mg peletizado entre 0.2 y 0.4 mm. El metanol se vaporiza mediante burbujeo con 30 ml/min de nitrógeno en un depósito de metanol a -17°C. El catalizador se diluye en 1.95 g de sílice inerte (0.1-0.2 mm) y se coloca en un reactor de vidrio de 10 mm de diámetro. La temperatura de reacción se regula constantemente mediante un termopar tipo K y un controlador PID asociado a un horno calefactor. La salida del reactor se controla a 150°C y los productos se analizan en dos cromatógrafos de gases, primero en una columna capilar PONA 50m 0.25 mm de diámetro interno para separar hidrocarburos de C₁ a C₁₂ con temperatura de 37°C y segundo en una columna PLOT-alúmina de 30 m y 0.53 mm de diámetro interno con programa de temperaturas de 50 a 180°C para separar hidrocarburos C₂-C₄ y determinar transferencia de hidrógeno. Los detectores empleados son de ionización de llama. La conversión se define como la suma de los rendimientos en peso de hidrocarburos.

Los resultados catalíticos obtenidos para los catalizadores obtenidos según los Ejemplos 4, 6, 11, 12 y 13 de la presente invención se muestran en la Figura 4 y en la Tabla 1. Comparando los resultados de los materiales presentados en la Figura 4, se concluye que los catalizadores basados en la zeolita CHA obtenida según las reivindicaciones de la presente invención (Ejemplos 4 y 6) son significativamente mucho más activos que otros catalizadores basados en zeolita CHA obtenidos según otras metodologías de síntesis, incluyendo catalizadores CHA con tamaños de cristal grande (Ejemplo 11), y CHA con tamaños de cristal pequeños sintetizados en presencia de cationes alcalinos (Ejemplos 12 y 13). Si consideramos el tiempo de vida de cada catalizador como el tiempo durante el cual la conversión de metanol es superior al 95% (X95), se puede observar que los catalizadores sintetizados de acuerdo a la presente invención, Ejemplos 4 y 6, presentan tiempos de vida mucho mayores, 1085 y 1011 minutos, respectivamente, que los otros catalizadores con estructura CHA sintetizados en presencia de cationes alcalinos, Ejemplos 11, 12 y 13, con tiempos de vida de 212, 472, y 397 minutos, respectivamente. Estos resultados muestran que la preparación de la zeolita CHA en su forma silicoaluminato utilizando la zeolita FAU como única fuente de silicio y aluminio, en ausencia de cationes alcalinos, no sólo permite la cristalización de dicha zeolita en su forma nanocristalina (< 100 nm) con excelentes rendimientos de síntesis, sino que también la actividad catalítica observada para la reacción MTO es cinco veces mayor que la zeolita SSZ-13 clásica (Ejemplo 11), y más de dos veces más activa que otras zeolitas nanocristalinas

con estructura CHA sintetizadas con cationes alcalinos (Ejemplos 12 y 13).

Tabla 1: Rendimientos a hidrocarburos en la reacción de metanol a olefinas a 350°C y WHSV=0.8 h⁻¹ a tiempo de reacción de 200 minutos.

5

Rendimientos en %peso	Ejemplo 4	Ejemplo 6	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13
PARAFINAS					
C1	0.75	0.73	0.69	0.68	0.82
C2	0.21	0.26	0.43	0.12	0.38
C3	1.30	1.99	2.91	0.91	3.30
C4	0.37	0.34	0.48	0.20	0.52
OLEFINAS					
C2	43.37	39.67	37.86	40.42	35.51
C3	36.64	39.40	36.20	37.60	40.77
C4	12.70	13.35	14.52	15.49	14.45
C5	4.62	4.24	2.61	4.24	4.22
TOTALES	99.97	99.99	95.71	99.68	99.98
OLEFINAS	97.34	96.67	91.20	97.76	94.95
PARAFINAS	2.63	3.32	4.51	1.92	5.03

REIVINDICACIONES

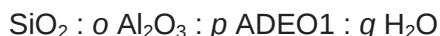
1. Proceso de síntesis de un material zeolítico con la estructura CHA en su forma nanocrystalina en condiciones libre de cationes alcalinos o alcalinotérreos, caracterizado porque comprende, al menos, los siguientes pasos:
 - i) Preparación de una mezcla que contenga, al menos, agua, una zeolita con la estructura cristalina FAU, como única fuente de silicio y aluminio, y una molécula orgánica (ADEO1), y donde la composición molar de la mezcla es:

$$\text{SiO}_2 : a \text{ Al}_2\text{O}_3 : b \text{ ADEO1} : c \text{ H}_2\text{O}$$
 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; y donde c está comprendido entre el intervalo de 1 a 200;
 - ii) Cristalización de la mezcla obtenida en (i) en un reactor; y
 - iii) Recuperación del material cristalino obtenido en (ii).
2. Proceso de síntesis según la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita con estructura cristalina FAU es zeolita Y.
3. Proceso de síntesis según la reivindicación 1, caracterizado porque el ADEO1 está seleccionado entre un amonio cuaternario cíclico, un amonio cuaternario con, al menos, un grupo sustituyente cíclico en su estructura y combinaciones de los mismos.
4. Proceso de síntesis según la reivindicación 3, caracterizado porque el ADEO1 es un amonio cuaternario seleccionado entre N,N,N-trimetil-1-adamantamonio, 3,3,6,6-tetrametil-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-io, (4*R*,7*S*)-2,2-dimetil-2,3,3a,4,7,7a-hexahidro-1*H*-4,7-etanoisindol-2-io, N,N,N-trimetilciclohexilamonio, N,N,N-trimetilbencilamonio, 1-metilquinuclidin-1-io, y combinaciones de los mismos.
5. Proceso de síntesis según la reivindicación 4, caracterizado porque el ADEO1 es N,N,N-trimetil-1-adamantamonio.
6. Proceso de síntesis según la reivindicación 4, caracterizado porque el ADEO1 es 3,3,6,6-tetrametil-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-io.
7. Proceso de síntesis según la reivindicación 4, caracterizado porque el ADEO1 es (4*R*,7*S*)-2,2-dimetil-2,3,3a,4,7,7a-hexahidro-1*H*-4,7-etanoisindol-2-io.

8. Proceso de síntesis según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende, además, otro ADEO cooperativo presente en la etapa (i), que está seleccionado entre cualquier molécula orgánica.
- 5
9. Proceso de síntesis según la reivindicación 8, caracterizado porque el ADEO cooperativo es un catión amonio.
10. Proceso de síntesis según la reivindicación 9, caracterizado porque el ADEO cooperativo es un catión amonio cíclico.
- 10
11. Proceso de síntesis según la reivindicación 8, caracterizado porque el ADEO cooperativo es una amina.
- 15
12. Proceso de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el paso de cristalización descrito en (ii) se lleva a cabo en autoclaves, en condiciones estáticas o dinámicas.
13. Proceso de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en (ii) se lleva a cabo a una temperatura entre 80 y 200°C.
- 20
14. Proceso de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiempo de cristalización del proceso descrito en (ii) está comprendido entre 6 horas y 30 días.
- 25
15. Proceso de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, además, añadir cristales de zeolita CHA como semillas a la mezcla de síntesis en una cantidad hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de óxidos.
- 30
16. Proceso de síntesis según la reivindicación 15, caracterizado porque los cristales de CHA se añaden antes del proceso de cristalización o durante el proceso de cristalización.
- 35

17. Proceso de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, 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.
- 5
18. Proceso de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, además, la eliminación del contenido orgánico recluso en el interior del material.
- 10
19. Proceso de síntesis según la reivindicación 17, caracterizado porque el proceso de eliminación del contenido orgánico recluso en el interior del material se realiza mediante un tratamiento térmico a temperaturas entre 100 y 1000°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.
- 15
20. Proceso de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material obtenido es peletizado.
21. Proceso de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se pueden introducir cationes en el material final calcinado
- 20
- utilizando técnicas convencionales.
22. Proceso de síntesis según la reivindicación 21, caracterizado porque el catión de intercambio está seleccionado entre metales, protones, precursores de protones y mezclas de ellos.
- 25
23. Proceso de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 21 o 22, caracterizado porque el catión de intercambio es un metal seleccionado entre tierras raras, metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII y combinaciones de los mismos.
- 30
24. Proceso de síntesis según la reivindicación 23, caracterizado porque el metal es cobre.
25. Material zeolítico con estructura CHA obtenido según el proceso descrito en
- 35
- cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado porque tiene la siguiente

composición molar



donde

- 5 o está comprendido en el intervalo de 0.001 a 0.2;
 p está comprendido en el intervalo de 0.01 a 1;
 q está comprendido en el intervalo de 0 a 2.

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



donde

o está comprendido en el intervalo 0.001 a 0.2.

- 15 27. Material zeolítico con estructura CHA según cualquiera de las reivindicaciones 25 o 26, caracterizado porque comprende, además 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.

- 20 28. Material zeolítico con estructura CHA según la reivindicación 27, 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;
 r está comprendido entre el intervalo 0.001 y 1.
 25

29. Material zeolítico con estructura CHA según cualquiera de las reivindicaciones 27 o 28, caracterizado porque el metal (M) es cobre.

- 30 30. Uso de un material zeolítico con estructura CHA descrito en las reivindicaciones 25 a 29 para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o para su eliminación/separación de la corriente reactiva poniendo en contacto dicha alimentación con el material descrito.

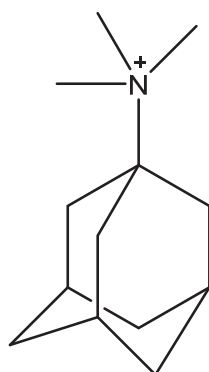
- 35 31. Uso de un material zeolítico con estructura CHA según la reivindicación 30, para la producción de olefinas tras ponerlo en contacto con un compuesto orgánico oxigenado

en determinadas condiciones de reacción.

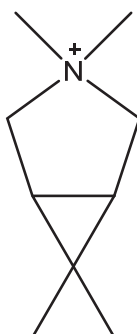
32. Uso de un material zeolítico con estructura CHA según la reivindicación 31, en la que el compuesto oxigenado es metanol, etanol, o mezclas de los mismos.

5

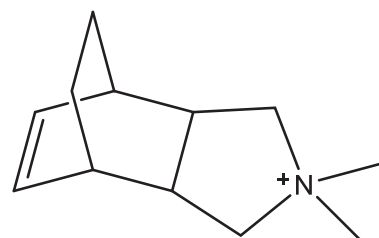
33. Uso de un material zeolítico con estructura CHA según la reivindicación 30 para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x (óxidos de nitrógeno) en una corriente.



TMAda
(Ejemplo 1)



TTMAH
(Ejemplo 2)



DMHHE
(Ejemplo 3)

Figura 1

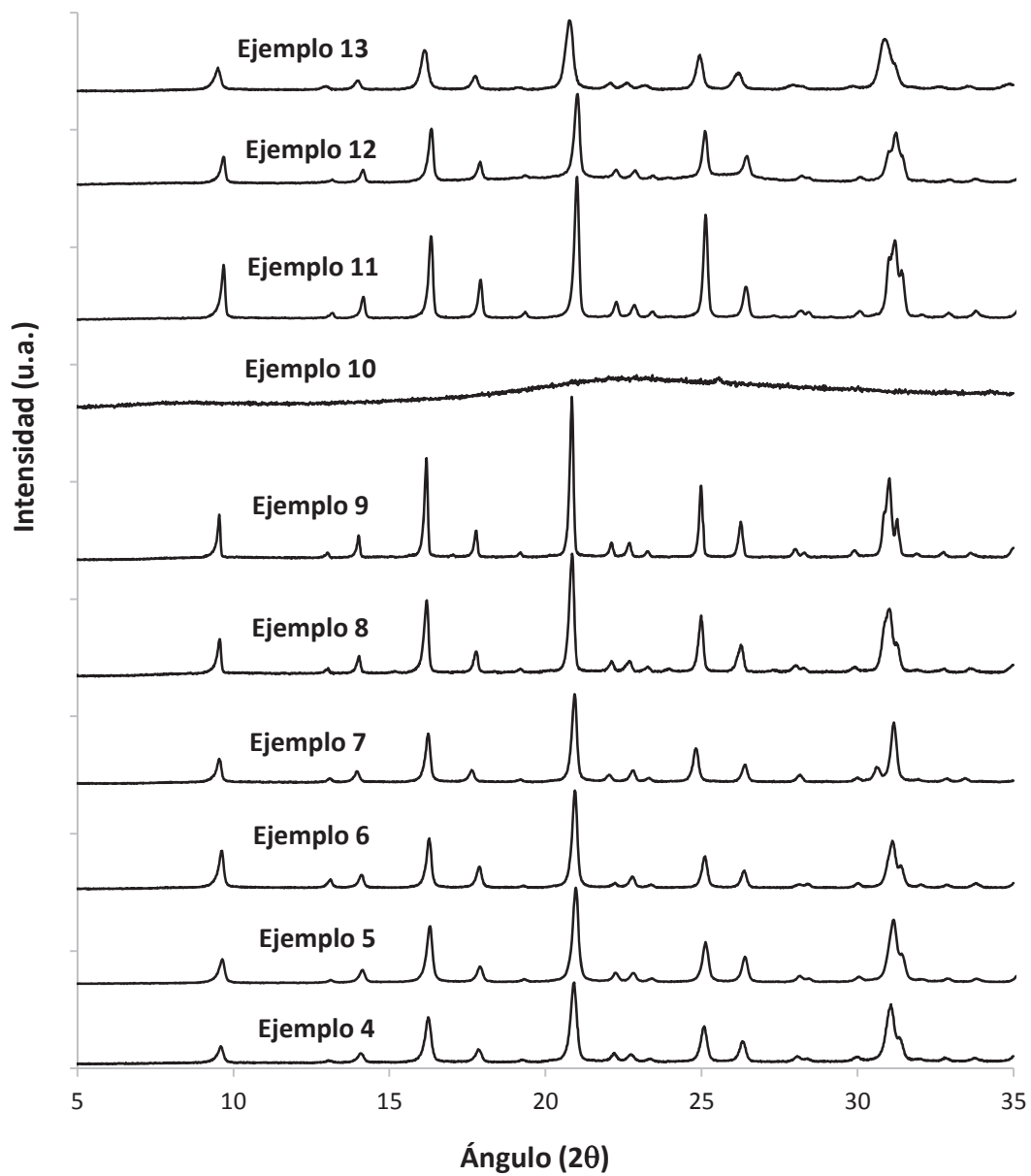


Figura 2

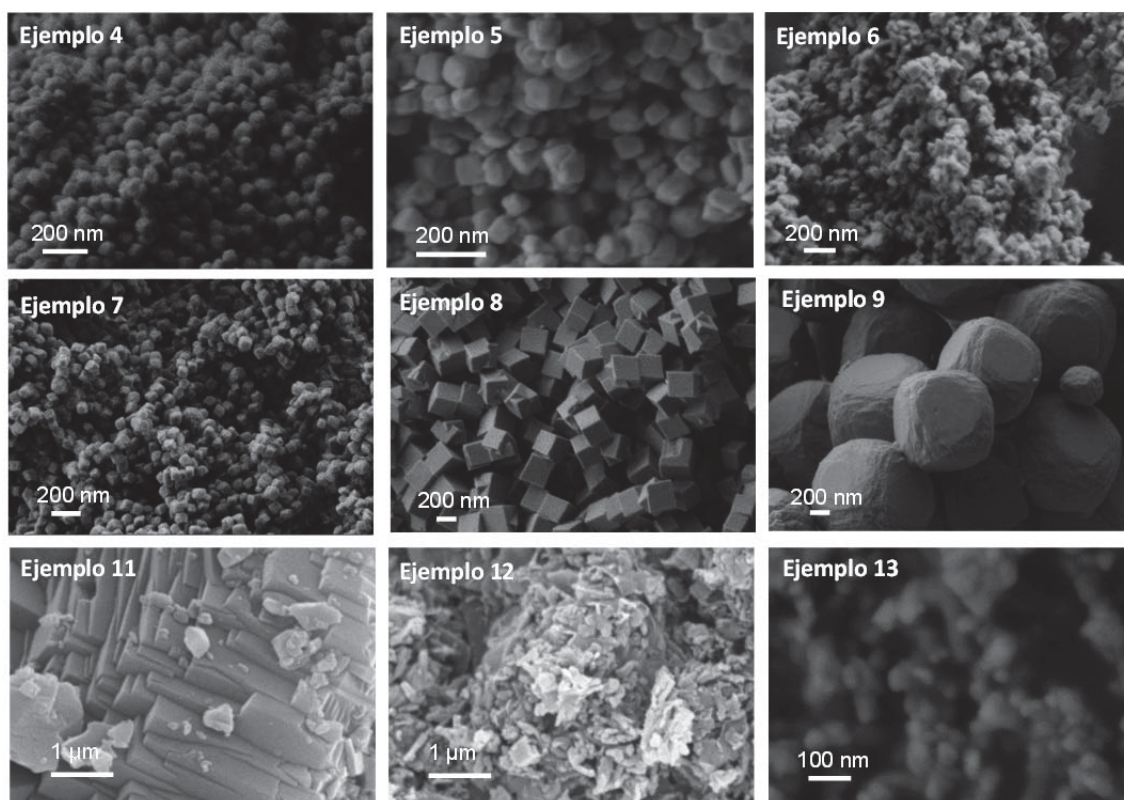


Figura 3

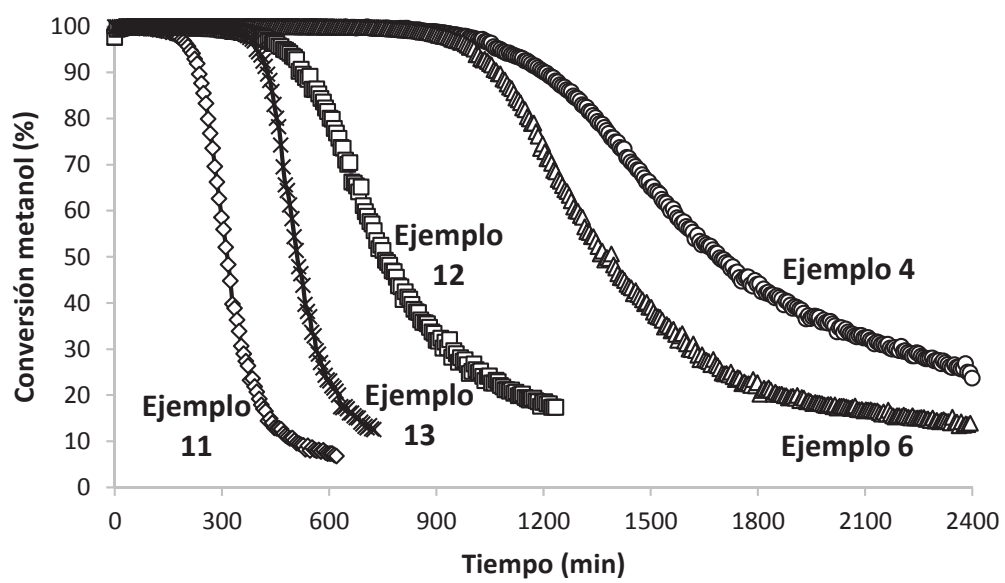


Figura 4



- ②① N.º solicitud: 201731010
②② Fecha de presentación de la solicitud: 04.08.2017
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 Y	US 2015132215 A1 (BULL et al.) 14/05/2015, Párrafos [0021] - [0041] y [0053] - [0066]; ejemplos 1-3.	25-33 1-5,8-22
X Y	ITAKURA, MASAYA, et al. Synthesis of high-silica CHA type zeolite by interzeolite conversion of FAU type zeolite in the presence of seed crystals. . Microporous and Mesoporous Materials, 01/10/2011, Vol. 144, Páginas 91-96 [en línea][recuperado el 10/01/2017]. , <DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.03.041>, apartado 2, Tabla 1.	25,26,30-33 1-5, 8-22
X	TAKATA, TOMOKA, et al. Nanosized CHA zeolites with high thermal and hydrothermal stability derived from the hydrothermal conversion of FAU zeolite.. Microporous and Mesoporous Materials, 01/05/2016, Vol. 225, Páginas 524-533 [en línea][recuperado el 09/01/2017]. , <DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.01.045, apartado 2, Tabla 1.	25-31
X	EP 14853232 B1 (EXXON MOBIL CHEMICAL PATENTS) 03/01/2007, reivindicaciones 1-10.	25,26
X	BOHSTRÖM, ZEBASTIAN; ARSTAD, BJØRNAR; LILLERUD, KARL PETTER. . Preparation of high silica chabazite with controllable particle size.. Microporous and Mesoporous Materials, 01/09/2014, Vol. 195, Páginas 294-30; apartado 4.	25,26

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
15.01.2018

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B39/02 (2006.01)

C01B39/48 (2006.01)

B01D53/94 (2006.01)

B01J29/76 (2006.01)

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

C01B, B01D, B01J

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL