(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 703 222**

(21) Número de solicitud: 201731091

(51) Int. Cl.:

C01B 39/30 (2006.01)
B01J 29/50 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

07.09.2017

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

07.03.2019

(71) Solicitantes:

HALDOR TOPSØE A/S (50.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby DK y
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA (50.0%)

(72) Inventor/es:

BORUNTEA, Cristian-renato;
VENNESTRØM, Peter Nicolai Ravnborg;
LUNDEGAARD, Lars Fahl y
CORMA CANÓS, Avelino

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

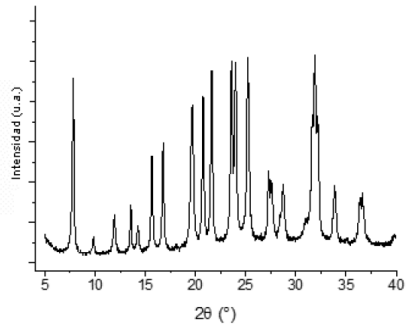
(54) Título: **Catalizador que comprende un nuevo tamiz molecular que pertenece a la familia ERI y uso del catalizador**

(57) Resumen:

Catalizador que comprende un nuevo tamiz molecular que pertenece a la familia de ERI, y uso del catalizador.

Catalizador que comprende un tamiz molecular con al tipo de estructura de ERI, que tiene una relación en moles de sílice a alúmina de alrededor de 8 a alrededor de 100 y una morfología cristalina definida por la relación entre las dimensiones r_c , a lo largo de y r_a ortogonal al eje c único entre 0,5 y 2,0, y uso del catalizador en reacciones catalíticas.

Fig. 1



ES 2 703 222 A1

DESCRIPCIÓN

Catalizador que comprende un nuevo tamiz molecular que pertenece a la familia ERI y uso del catalizador.

La presente invención se refiere a un catalizador que comprende un nuevo tamiz molecular con el tipo de estructura ERI, y al uso del catalizador en reacciones catalíticas.

En particular, la invención proporciona un catalizador que comprende un material de tamiz molecular zeolítico cristalino que pertenece a la familia de estructura ERI esencialmente sin intercrecimiento de zeolita OFF, con una relación elevada de Si/Al y una morfología cristalina tabular a prismática.

Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos formados al compartir por las esquinas tetraedros de TO_4 (T = Si, Al, P, Ge, B, Ti, Sn, etc.), interconectados mediante átomos de oxígeno para formar poros y cavidades de tamaño uniforme y forma definida precisamente mediante su estructura cristalina. Las zeolitas también se designan “tamices moleculares” debido a que los poros y cavidades son de tamaño similar a moléculas pequeñas. Esta clase de materiales tiene aplicaciones comerciales importantes como absorbentes, intercambiadores de iones y catalizadores.

Los tamices moleculares zeolíticos se clasifican por la International Zeolite Association (IZA) según las reglas de la Comisión de la IUPAC sobre Nomenclatura de Tamices Moleculares. Una vez que se establece la topología de una nueva estructura, se asigna un código de tres letras. Este código define la estructura atómica de la estructura, a partir de la cual se puede describir un patrón de difracción de rayos X nítido.

La expresión tipo de estructura o topología de estructura como se usa aquí, se refiere a la estructura atómica única de un tamiz molecular específico, nombrado por un código de tres letras ideado por la International Zeolite Association [Atlas of Zeolite Framework Types, 6ª edición revisada, 2007, Ch. Baerlocher, L.B. McCusker y D.H. Olson, ISBN: 978-0-444-53064-6].

La erionita (ERI) es una zeolita de aluminosilicato de origen natural [Staples, L.W. y Gard, J.A., *Mineral. Mag.*, **32**, 261-281 (1959)] con una relación de Si/Al de alrededor de 3. Se

encuentra a menudo como un intercrecimiento con OFF [Schlenker, J.L., Pluth, J.J. y Smith, J.V., *Acta Crystallogr.*, **B33**, 3265-3268 (1977)].

Se han descrito varias maneras para preparar ERI mediante métodos sintéticos.

La patente US 2.950.952 describe la preparación de tamiz molecular tipo T, que se ha mostrado que es un intercrecimiento de ERI y OFF [J.M. Bennet et al., Nature, 1967, 214, 1005-1006. La patente US 3.699.139 describe la síntesis de ERI/OFF usando trimetilbencilamonio. La patente US 4.086.186 describe la síntesis de ZSM-34, que también es un intercrecimiento de ERI y OFF. La patente US 4.503.023 describe la síntesis de LZ-220, que es una forma ligeramente más silícea de tamiz molecular tipo T, y también es un intercrecimiento. También se ha dado a conocer que el uso de DABCO(I) y DABCO(II) da intercrecimientos de ERI y OFF [M. L. Ocelli et al., Zeolites, 1987, 7, 265-271].

Como se ilustra mediante las referencias anteriores, la preparación de ERI conduce típicamente a intercrecimientos con OFF. Estos intercrecimientos no se pueden considerar topologías de ERI pura y conducen a diferentes sistemas de canales y distribuciones de jaulas dentro de los materiales zeolíticos en comparación con ERI pura, lo que en conjunto influirá en las propiedades de esta clase de materiales.

Solamente unas pocas publicaciones se refieren a la síntesis de ERI esencialmente libre de intercrecimientos de OFF. La patente US 7.344.694 da a conocer la preparación de UZM-12, que se sugiere que tiene una relación de Si/Al por encima de 5,5 (= SiO_2/Al_2O_3 > 11). Prácticamente, en los ejemplos no se dio ningún caso en el que se llevase a cabo la invención para lograr relaciones de sílice a alúmina (SiO_2/Al_2O_3) mayores que 12,6. Además, UZM-12 se prepara usando un enfoque de disparidad de densidades, en el que se puede obtener material nanocristalino con cristalitos de 15 a 50 nm con morfologías cristalinas esferoidales a “de grano de arroz”. Especialmente, los nanocristalitos son difíciles de separar del licor de cristalización.

Recientemente, otro tamiz molecular de ERI, designado SSZ-98, se dio a conocer en las patentes US 9.409.786, 9.416.017 y en la solicitud de patente US 2016/0001273. Este material también está esencialmente libre de intercrecimiento de OFF.

Se reivindica que SSZ-98 tiene una relación de SiO_2/Al_2O_3 entre 15 y 50, con una morfología

cristalina similar a *varillas* o de *lámina*, y se prepara usando el dicatión de N,N'-dimetil-1,4-diazobiciclo[2.2.2]octano como un agente director de la estructura.

Solicitudes de patentes posteriores también reivindican cationes de N,N-dimetilpiperidinio, cationes de 1,3-diciclohexilimidazalio, y su combinación, en las solicitudes de patentes US 2017/0088432, 2017/0073240 y 2016/0375428, respectivamente.

Es normalmente conocido en la técnica que la estabilidad hidrotérmica de tamices moleculares de aluminosilicatos se hace más elevada cuando se incrementa la relación molar de SiO_2/Al_2O_3. En consecuencia, existe la necesidad de incrementar las relaciones molares de SiO_2/Al_2O_3 de los materiales de tamices moleculares de ERI conocidos, en particular para aplicaciones en las que la estabilidad hidrotérmica es un problema. Además, también se conoce normalmente en la técnica que la morfología cristalina tiene un gran impacto sobre el comportamiento del tamiz molecular en aplicaciones catalíticas. En [S. Teketel, L. F. Lundegaard, W. Skistad, S. M. Chavan, U. Olsbye, K. P. Lillerud, P. Beato, S. Svelle, *J. Catal.* **2015**, *327*, 22–32] se puede encontrar una descripción del comportamiento de las diferentes morfologías cristalinas en la catálisis zeolítica. De este modo, también existe la necesidad de preparar materiales con morfologías específicas para aplicaciones catalíticas específicas.

Para distinguir diferentes morfologías cristalinas, se define un parámetro (r_c/r_a), que describe la relación entre las diferentes dimensiones a lo largo (r_c) y ortogonal (r_a) al eje c único de los cristalitos preparados, por ejemplo determinadas mediante métodos de microscopía electrónica (para cristales hexagonales, el eje c único es paralelo al eje de simetría de seis veces). Las morfologías del cristalito se describirán usando las palabras lámina, tabular, prismática, aguja y similar a varilla. La relación entre estas descripciones y los valores de r_c/r_a se define en la Tabla a continuación.

Morfología	Lámina	Tabular	Isotrópica	Prismática	Aguja o similar a varilla
r_c/r_a	<0,2	0,2-1	1	1-5	>5

De este modo, un objeto general de esta invención es proporcionar un tamiz molecular cristalino de ERI esencialmente libre de intercrecimientos de OFF, con relaciones molares

de SiO_2/Al_2O_3 elevadas y morfologías cristalinas diferentes a lo que ya se conoce.

Hemos encontrado que el uso de un dicatión de ciclohexano-1,4-bis(trialquilamonio) como agente director de la estructura orgánica (OSDA) da como resultado la consecución exitosa de ERI pura con relaciones elevadas de sílice a alúmina de hasta 100, y con morfologías cristalinas diferentes a aquella de SSZ-98.

De acuerdo con el hallazgo anterior la presente invención es, en un primer aspecto, un catalizador que comprende un tamiz molecular con el tipo de estructura de ERI, que tiene una relación en moles de sílice a alúmina de alrededor de 8 a alrededor de 100 y una morfología cristalina definida por la relación entre las dimensiones r_c a lo largo de y r_a ortogonal al eje c único entre 0,5 y 2,0.

La morfología cristalina del nuevo tamiz molecular de ERI con una relación r_c/r_a de entre 0,5 y 2 tiene una morfología cristalina prismática a tabular, como se muestra en las Figuras 2 y 4 en los dibujos, que es diferente a una morfología cristalina similar a varillas o de lámina del tamiz molecular de ERI conocido SSZ-98.

A continuación se describen características y realizaciones específicas de la invención.

En una realización, la forma calcinada del tamiz molecular de ERI tiene un patrón de difracción de rayos X de polvo, recogido en geometría de Bragg-Brentano con una ranura de divergencia variable usando radiación de Cu K-alfa, esencialmente como se muestra en la siguiente Tabla:

2-Theta (º)	espaciamiento d (Å)	Área relativa del pico
7,81	11,31	M
9,79	9,03	W
11,79	7,50	W
13,55	6,53	S
14,16	6,25	W
15,66	5,65	W
16,75	5,29	W
18,00	4,92	W
19,40	4,57	W
19,65	4,51	W-M
20,77	4,27	S-VS
21,61	4,11	M-S

23,59	3,77	M-S
23,74*	3,74	W-M
23,72*	3,75	W-M
23,95*	3,71	S-VS
24,33	3,65	W
25,01	3,56	VS
26,45	3,37	W
27,30	3,26	VS
27,44*	3,25	W-M
27,41*	3,25	W-M
28,44	3,14	M
28,55	3,12	S-VS
29,07	3,07	W
29,67	3,01	W
29,83	2,99	W

*Las intensidades de los picos y la asignación de las letras es incierta debido al solapamiento significativo de los picos.

en la que las áreas relativas de los picos observados en el intervalo 2-Theta de 7-19 grados se muestran según: W = débil: 0-20%; M = medio: 20-40%; S = fuerte: 40-60% y VS = muy fuerte: 60-100%. Los valores de 2-Theta son ± 0,20º.

En una realización adicional, la relación en moles de sílice a alúmina está entre 8 y 100, preferiblemente entre 10 y 60.

En una realización adicional, al menos una parte del aluminio y/o silicio en el tamiz molecular está sustituido por uno o más metales seleccionados de estaño, circonio, titanio, hafnio, germanio, boro, hierro, indio y galio.

En otra realización, el tamiz molecular contiene además cobre y/o hierro.

El uno o más metales se pueden introducir en y/o sobre el producto del tamiz molecular mediante intercambio iónico, impregnación, procedimientos del estado sólido, y precipitación sobre superficie del tamiz molecular de ERI.

Un aspecto adicional de la presente invención es un método para la conversión de óxidos de nitrógeno en nitrógeno en presencia de un agente reductor, que comprende la etapa de poner en contacto los óxidos de nitrógeno y el agente reductor con el catalizador según una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

En una realización específica del método para la conversión de óxidos de nitrógeno en nitrógeno, el agente reductor comprende hidrocarburos y/o amoníaco, o un precursor del mismo.

En todavía una realización del método para la conversión de óxidos de nitrógeno en nitrógeno, los óxidos de nitrógeno están contenidos en el escape de un motor.

En una realización adicional del método para la conversión de óxidos de nitrógeno en nitrógeno, los óxidos de nitrógeno están contenidos en el escape de una turbina a gas.

En otra realización del método para la conversión de óxidos de nitrógeno en nitrógeno, los óxidos de nitrógeno comprenden óxido nitroso.

Otro aspecto de la invención es un método para la oxidación selectiva de amoníaco a nitrógeno, que comprende la etapa de poner en contacto el amoníaco, o un gas que comprende el amoníaco, con el catalizador según una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

En una realización del método para la oxidación selectiva de amoníaco a nitrógeno, el catalizador comprende una funcionalidad de oxidación o un catalizador de oxidación.

En todavía una realización del método para la oxidación selectiva de amoníaco a nitrógeno, el catalizador está dispuesto aguas abajo de un catalizador de reducción catalítica selectivo, y en el que se usa un exceso de amoníaco para reducir óxidos de nitrógeno.

Un aspecto adicional de la invención es un método para la oxidación simultánea de hidrocarburos y monóxido de carbono y la reducción de óxidos de nitrógeno, que comprende la etapa de poner en contacto los hidrocarburos, monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno con un catalizador según una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

En una realización del método para la oxidación simultánea de hidrocarburos y monóxido de carbono y la reducción de óxidos de nitrógeno, el catalizador comprende además uno o más metales del grupo del platino.

Un aspecto adicional de la invención es un método para la conversión de compuestos oxigenados en hidrocarburos, que comprende la etapa de poner en contacto los compuestos oxigenados con un catalizador según una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

En una realización del método para la conversión de compuestos oxigenados en hidrocarburos, los hidrocarburos producidos comprenden olefinas.

Un aspecto adicional de la invención es un método para la oxidación parcial de metano a metanol y/o éter dimetílico, que comprende la etapa de poner en contacto el metano con un catalizador según una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

Un aspecto adicional de la invención es un método para la preparación de aminas inferiores mediante reacción de amoníaco con metanol con un catalizador según una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

El tamiz molecular de ERI comprendido en el catalizador de la invención se puede preparar mediante un método que comprende las etapas de;

i) preparar una mezcla de síntesis que comprende al menos una fuente de sílice y al menos una fuente de alúmina, o una fuente combinada tanto de sílice como de alúmina, una fuente de metal alcalino o metal alcalino-térreo (A), al menos un OSDA que es un catión de ciclohexano-1,4-bis(trialquilamonio), y agua en relaciones molares de:

SiO_2/Al_2O_3	8-100
$OSDA/SiO_2$	0,01-1,0
A/SiO_2	0,01-1,0
H_2O/SiO_2	2-200

ii) someter la mezcla a condiciones capaces de hacer cristalizar el tamiz molecular; y

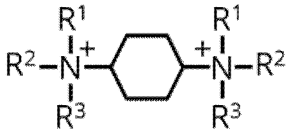
iii) separar el producto del tamiz molecular para obtener el tamiz molecular según se sintetiza.

La fuente de sílice puede comprender sílice, sílice pirolizada, ácido silícico, silicatos amorfos o cristalinos, sílice coloidal, ortosilicatos de tetraalquilo, y mezclas de los mismos.

La fuente de alúmina puede comprender alúmina, boehmita, aluminatos, y mezclas de los mismos.

Una fuente combinada de sílice y alúmina puede ser sílice-alúmina amorfa coprecipitada, caolín, materiales mesoporosos, aluminosilicatos microporosos cristalinos, y mezclas de los mismos.

El OSDA es un catión de ciclohexano-1,4-bis(trialquilamonio) que tiene las estructuras (R = grupo alquilo) como se muestran a continuación.



Preferiblemente, el OSDA se selecciona del grupo que consiste en ciclohexano-1,4-bis(trimetilamonio), ciclohexano-1,4-bis(trietilamonio), ciclohexano-1,4-bis(etildimetilamonio), ciclohexano-1,4-bis(dietilmetilamonio).

Actualmente, el OSDA más preferido es ciclohexano-1,4-bis(trimetilamonio).

El catión del OSDA está asociado con aniones, que pueden ser típicamente hidróxido, cloruro, bromuro, yoduro, etc., en tanto que no sean perjudiciales para la formación del tamiz molecular.

También se pueden introducir en la mezcla de síntesis otros elementos tetravalentes. Tales elementos incluyen estaño, circonio, titanio, hafnio, germanio, y combinaciones de los mismos. También se pueden incluir en la mezcla de síntesis elementos trivalentes, ya sea junto con aluminio o sin la presencia de aluminio. Tales elementos trivalentes incluyen boro, hierro, indio, galio, y combinaciones de los mismos. Tanto los elementos tetravalentes como trivalentes se pueden añadir en forma de metales, sales, óxidos, sulfuros, y combinaciones de los mismos.

En la mezcla de síntesis se pueden incluir metales de transición, ya sea como sales simples o como complejos que protegen al metal de transición de la precipitación en las condiciones cáusticas dictadas por la mezcla de síntesis. Especialmente, los complejos de poliaminas son útiles para proteger iones de metales de transición de cobre y hierro durante la preparación, y también pueden actuar para dirigir la síntesis hacia tamices moleculares específicos (véase, por ejemplo, el uso de poliaminas en combinación con iones de cobre en la solicitud de patente US 2016/271596). De tal manera, los iones de metales de transición se pueden introducir en el interior del tamiz molecular fácilmente durante la cristalización.

La mezcla de síntesis también puede contener agentes de llenado de poros baratos, que pueden ayudar en la preparación de productos más silíceos. Tales agentes de llenado de poros pueden ser éteres corona (por ejemplo, 18-corona-6), aminas simples (por ejemplo trimetil- y trietilamina), y otras moléculas no cargadas.

La cristalización de la mezcla de síntesis para formar el nuevo tamiz molecular se lleva a cabo a temperaturas elevadas hasta que se forma el tamiz molecular. Habitualmente se realiza la cristalización hidrotérmica de una manera para generar una presión autógena a temperaturas de 100-200ºC en un autoclave y durante períodos de tiempo entre dos horas y 20 días. La mezcla de síntesis se puede someter a agitación durante la cristalización.

Una vez que la cristalización se ha terminado, el producto del tamiz molecular sólido resultante se separa de la mezcla de síntesis líquida que queda mediante técnicas de separación convencionales tales como decantación, filtración (a vacío) o centrifugación. Los sólidos recuperados se enjuagan entonces típicamente con agua y se secan usando métodos convencionales (por ejemplo, calentando hasta 75-150ºC a presión atmosférica, secado a vacío o liofilización, etc.), para obtener el tamiz molecular “según se sintetiza”. El producto “según se sintetiza” se refiere aquí al tamiz molecular tras la cristalización y antes de la eliminación del agente o agentes directores de la estructura u otros aditivos orgánicos.

La composición típica del tamiz molecular, en su estado anhidro, obtenido mediante el procedimiento según la invención, se resume en la Tabla debajo.

Componente	**Intervalo amplio**	**Intervalo preferido**
SiO_2/Al_2O_3	8-100	10-60
$OSDA/SiO_2$	0,01-0,6	0,02-0,2

A/SiO_2	0,01-0,6	0,02-0,2

Los cationes del OSDA orgánicos todavía retenidos en el tamiz molecular según se sintetiza son eliminados en la mayoría de los casos, excepto que se usen en la forma según se sintetiza, mediante tratamiento térmico en presencia de oxígeno. La temperatura del tratamiento térmico debería de ser suficiente para eliminar las moléculas orgánicas ya sea mediante evaporación, descomposición, combustión, o una combinación de las mismas. Típicamente, se aplica una temperatura entre 150 y 750ºC durante un período de tiempo suficiente para eliminar la molécula o moléculas orgánicas. Una persona experta en la técnica será capaz fácilmente de determinar una temperatura y tiempo mínimos para este tratamiento térmico. Otros métodos para eliminar el material o materiales orgánicos retenidos en el tamiz molecular según se sintetiza incluyen extracción, calcinación a vacío, fotolisis, o tratamiento con ozono.

La forma calcinada del tamiz molecular tiene un patrón de difracción de rayos X de polvo, recogido en geometría de Bragg-Brentano con una ranura de divergencia variable usando radiación de Cu K-alfa esencialmente como se muestra en la siguiente Tabla:

2-Theta (º)	espaciamiento d (Å)	Área relativa del pico
7,81	11,31	M
9,79	9,03	W
11,79	7,50	W
13,55	6,53	S
14,16	6,25	W
15,66	5,65	W
16,75	5,29	W
18,00	4,92	W
19,40	4,57	W
19,65	4,51	W-M
20,77	4,27	S-VS
21,61	4,11	M-S
23,59	3,77	M-S
23,74*	3,74	W-M
23,72*	3,75	W-M
23,95*	3,71	S-VS
24,33	3,65	W
25,01	3,56	VS
26,45	3,37	W
27,30	3,26	VS
27,44*	3,25	W-M

27,41*	3,25	W-M
28,44	3,14	M
28,55	3,12	S-VS
29,07	3,07	W
29,67	3,01	W
29,83	2,99	W

* Las intensidades de los picos y la asignación de la letra es incierta debido al solapamiento significativo de los picos.

en la que las áreas relativas de los picos observados en el intervalo 2-Theta de 7-19 grados se muestran según: W = débil: 0-20%; M = medio: 20-40%; S = fuerte: 40-60% y VS = muy fuerte: 60-100%. Los valores de 2-Theta son ± 0,20º.

Habitualmente, es deseable eliminar los iones alcalinos o alcalino-térreos restantes (por ejemplo Na^+) del tamiz molecular esencialmente libre de moléculas orgánicas ocluidas mediante intercambio iónico u otros métodos conocidos. El intercambio iónico con amonio y/o hidrógeno son métodos bien reconocidos para obtener la forma de NH_4 o la forma de H del tamiz molecular. También se pueden incluir en el procedimiento de intercambio iónico iones metálicos deseados, o se pueden llevar a cabo separadamente. La forma de NH_4 del material también se puede convertir en la forma de H mediante tratamiento térmico simple, de una manera similar a como se describe anteriormente.

En ciertos casos, también puede ser deseable alterar la composición química del tamiz molecular obtenido, tal como alterando la relación molar de sílice a alúmina. Sin estar atados por cualquier orden de los tratamientos post-sintéticos, en este caso pueden ser útiles la lixiviación de ácidos (se pueden usar inorgánicos y orgánicos usando agentes complejantes tales como EDTA, etc.), el tratamiento con vapor, la desilicación, y combinaciones de los mismos, u otros métodos de desmetalación.

Para promover aplicaciones catalíticas específicas, se pueden introducir ciertos metales en el nuevo tamiz molecular para obtener un tamiz molecular sustituido con metal, impregnado con metal o intercambiado con metal. Los iones metálicos se pueden introducir mediante intercambio iónico, impregnación, procedimientos en estado sólido, y otras técnicas conocidas. Los metales se pueden introducir para producir esencialmente iones metálicos atómicamente dispersados, o se pueden introducir para producir pequeños agrupamientos o nanopartículas con carácter iónico o metálico. Como alternativa, los metales se pueden precipitar simplemente sobre la superficie y en los poros del tamiz molecular. En el caso en

el que se prefieran nanopartículas, puede ser útil el tratamiento consecutivo en, por ejemplo, una atmósfera reductora. En otros casos, también puede ser deseable calcinar el material tras la introducción de metales o iones metálicos.

Como ya se mencionó anteriormente, el tamiz molecular según la invención es particularmente útil en reacciones de conversión catalíticas heterogéneas, tal como cuando el tamiz molecular cataliza la reacción de moléculas en fase gaseosa o fase líquida. También se puede formular para otras aplicaciones no catalíticas comercialmente importantes, tal como la separación de gases. El tamiz molecular proporcionado por la invención y procedente de cualquiera de las etapas de preparación descritas anteriormente se puede conformar en una variedad de formas físicas útiles para aplicaciones específicas. Por ejemplo, el tamiz molecular se puede usar en forma de polvo, o se le puede dar la forma de peletes, extrusados o formas monolíticas moldeadas, por ejemplo como un sustrato de cuerpo totalmente corrugado que contiene el tamiz molecular.

A la hora de dar forma al tamiz molecular, típicamente será útil aplicar componentes orgánicos o inorgánicos adicionales. Para aplicaciones catalíticas, es particularmente útil aplicar una combinación con alúmina, sílice, titania, ceria, circonia, diversas estructuras de espinela, u otros óxidos o combinaciones de las mismas. También se puede formular con otros compuestos activos tales como metales activos u otros tamices moleculares, etc.

El tamiz molecular también se puede emplear revestido sobre o introducido en un sustrato que mejora el área de contacto, la difusión, las características del fluido y la fluidez de la corriente gaseosa. El sustrato puede ser un sustrato metálico, un sustrato extruido o un sustrato corrugado, estando formado este último de papel cerámico. El sustrato se puede diseñar como un diseño de flujo continuo o un diseño de flujo a través de pared. En el último caso, el gas fluye a través de las paredes del sustrato, y de esta manera también puede contribuir con un efecto filtrante adicional.

El tamiz molecular está presente típicamente sobre o en el sustrato en cantidades entre 10 y 600 g/l, preferiblemente 100 y 300 g/l, según se calcula mediante el peso del tamiz molecular por volumen del artículo catalítico total.

El tamiz molecular se reviste sobre o en el interior del sustrato usando técnicas conocidas de revestimiento por lavado. En este enfoque, el polvo del tamiz molecular se suspende en

un medio líquido junto con aglutinante o aglutinantes y estabilizante o estabilizantes. El revestimiento de lavado se puede aplicar entonces sobre las superficies y paredes del sustrato. El revestimiento de lavado también contiene opcionalmente aglutinantes a base de TiO_2, SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, CeO_2, y combinaciones de los mismos.

El tamiz molecular también se puede aplicar como una o más capas sobre el sustrato en combinación con otras funcionalidades catalíticas u otros catalizadores zeolíticos. Una combinación específica es una capa con un catalizador de oxidación que contiene, por ejemplo, platino o paladio, o combinaciones de los mismos. El tamiz molecular se puede aplicar adicionalmente en zonas limitadas a lo largo de la dirección del caudal del gas del sustrato.

El tamiz molecular según la invención se puede usar en la conversión catalítica de óxidos de nitrógeno, típicamente en presencia de oxígeno. En particular, el tamiz molecular se puede usar en la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno con un agente reductor tal como amoníaco y precursores del mismo, incluyendo urea o hidrocarburos. Para este tipo de aplicación, el tamiz molecular se cargará típicamente con un metal de transición, tal como cobre o hierro, o combinaciones de los mismos, usando cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente, en una cantidad suficiente para catalizar la reacción específica.

En ciertos aspectos de la invención, puede ser beneficiosa una cierta cantidad de metal alcalino o metal alcalino-térreo. Véase, por ejemplo, una descripción de los efectos de metales alcalinos y metales alcalino-térreos sobre CHA promovida por cobre en [F. Gao, Y. Wang, N. M. Washton, M. Kollár, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6780–6791]. En otros aspectos, se puede preferir usar el tamiz molecular esencialmente libre de metal alcalino o metal alcalino-térreo.

El tamiz molecular de ERI según la invención se puede usar ventajosamente como catalizador en la reducción de óxidos de nitrógeno en el escape procedente de un motor de combustión interna vehicular (es decir, móvil). En esta aplicación, el sistema de escape puede comprender uno o más de los siguientes componentes: un catalizador de oxidación de diésel (DOC), un filtro de partículas de diésel (DPF), un catalizador de reducción catalítica selectiva (SCR), y/o un catalizador antifuga de amoníaco (ASC). Tal sistema también contiene típicamente medios para medir el agente reductor, así como la posibilidad

para medir hidrocarburos en el sistema de escape aguas arriba del SCR y del DOC, respectivamente.

En una realización, el catalizador de ERI está dispuesto aguas abajo y/o aguas arriba de un catalizador de oxidación de diésel.

En otra realización, el catalizador de ERI está dispuesto aguas arriba de un catalizador antifuga de amoníaco.

En una realización adicional, el catalizador de ERI está dispuesto aguas arriba y/o aguas abajo de un filtro de partículas de diésel.

El catalizador de SCR comprende el tamiz molecular de ERI de la invención. El catalizador de SCR también puede contener otros componentes activos, tales como otros tamices moleculares. Cuando el catalizador de SCR está situado en tal sistema de escape, está expuesto a temperaturas elevadas procedentes del motor o durante la regeneración térmica de uno o más de los componentes en el sistema.

En el sistema de escape como se describe anteriormente, el catalizador de SCR, que comprende el tamiz molecular de ERI, puede estar situado entre los componentes del DPF y del ASC. Otra posibilidad es disponer el catalizador de SCR aguas arriba del DOC, donde se requiere cierta tolerancia a hidrocarburos sin quemar. La funcionalidad de SCR también se puede incluir en el DPF, o se puede combinar con el ASC en un único componente con una función dual.

El tamiz molecular de ERI según la invención también puede ser parte de un catalizador antifuga de amoníaco (ASC). El catalizador de ASC se usa en combinación con el artículo de SCR, y su función es eliminar la cantidad en exceso de amoníaco, o un precursor del mismo, que es necesario en la etapa de SCR para eliminar cantidades elevadas de óxidos de nitrógeno del gas de escape.

Los catalizadores de tipo ASC son catalizadores bifuncionales. La primera función es oxidar amoníaco con oxígeno, que produce NOx, y la segunda función es la SCR del NH_3, en la que NOx y cantidades residuales de amoníaco reaccionan hasta nitrógeno.

Por tanto, los catalizadores de ASC consisten en una combinación de un componente activo para la oxidación de amoníaco mediante oxígeno y un componente activo para la SCR del NH_3.

Los componentes aplicados más habitualmente para la oxidación de amoníaco por oxígeno se basan en metales como Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, pero para este fin también se pueden usar óxidos de metales de transición o una combinación de óxidos metálicos, por ejemplo óxidos de Ce, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, Ta, W. Cuando tales materiales se combinan con la forma cargada con metal del tamiz molecular de la invención que tiene actividad de SCR, se obtiene un catalizador antifuga de amoníaco.

Los catalizadores antifuga de amoníaco basados en el tamiz molecular de la invención también pueden contener materiales auxiliares, por ejemplo, y sin limitarse a aglutinantes, materiales de soporte para los componentes de metales nobles, tales como Al_2O_3, TiO_2, SiO_2. Tales combinaciones pueden tener diferentes formas, tal como una mezcla del componente de oxidación de amoníaco con la forma activa de SCR del tamiz molecular de la invención, reactores o artículos catalíticos en serie (véanse los ejemplos de la patente US 4.188.364).

En particular, el catalizador antifuga de amoníaco puede ser una capa revestida por lavado de una mezcla del componente de oxidación de amoníaco con la forma activa de SCR del tamiz molecular de ERI de la invención en un monolito, o una disposición de múltiples capas revestida por lavado sobre un monolito, en la que las diferentes capas contienen diferentes cantidades del componente de oxidación de amoníaco, o de la forma activa de SCR del tamiz molecular de la invención, o de cualquier combinación del componente de oxidación de amoníaco y la forma activa de SCR del tamiz molecular de la invención (documentos JP3436567, EP1992409).

En otra realización, el componente de oxidación del amoníaco o la forma activa de SCR del tamiz molecular de ERI de la invención, o cualquier combinación del componente de oxidación del amoníaco y la forma activa de SCR del tamiz molecular de la invención, está presente en las paredes de un monolito. Esta configuración se puede combinar además con diferentes combinaciones de capas revestidas por lavado.

Otra realización del catalizador de ASC es un artículo catalítico con un extremo de entrada

de gas y un extremo de salida de gas, en el que el extremo de salida contiene un componente de oxidación del amoníaco y la forma activa de SCR del tamiz molecular de la invención. El extremo de entrada del artículo catalítico puede contener entonces otras funcionalidades.

El tamiz molecular de ERI de la invención es útil como catalizador en la reducción de óxidos de nitrógeno en el gas de escape procedente de una turbina de gas que usa amoníaco como agente reductor. En esta aplicación, el catalizador se puede disponer directamente aguas abajo de la turbina de gas. También se puede exponer a grandes fluctuaciones de temperatura durante los procedimientos de puesta en marcha y apagado de la turbina de gas.

En ciertas aplicaciones, el catalizador del tamiz molecular se usa en un sistema de turbina de gas con un modo operacional de un único ciclo, sin ningún sistema de recuperación de calor aguas abajo de la turbina. Cuando se coloca directamente después de la turbina de gas, el tamiz molecular es capaz de soportar temperaturas del gas de escape hasta 650ºC con una composición del gas que contiene agua.

Otras aplicaciones del tamiz molecular de la invención son en un sistema de tratamiento del escape de una turbina de gas, en combinación con un sistema de recuperación de calor tal como el Generador del Sistema de Recuperación de Calor (HRSG). En tal diseño del procedimiento, el catalizador del tamiz molecular está dispuesto entre la turbina de gas y el HRSG. El tamiz molecular también se puede disponer en varias localizaciones dentro del HRSG.

Todavía una aplicación del tamiz molecular de ERI según la invención es el empleo como catalizador en combinación con un catalizador de oxidación para la disminución de hidrocarburos y monóxido de carbono en el gas de escape.

El catalizador de oxidación, típicamente compuesto de metales preciosos tales como Pt y Pd, se puede disponer por ejemplo aguas arriba o aguas abajo del tamiz molecular, y tanto dentro como fuera del HRSG. La funcionalidad de oxidación también se puede combinar con el catalizador del tamiz molecular en una única unidad catalítica.

La funcionalidad de oxidación se puede combinar directamente con el tamiz molecular

usando el tamiz molecular como soporte para los metales preciosos. Los metales preciosos también se pueden soportar sobre otro material soporte y se pueden mezclar físicamente con el tamiz molecular.

El tamiz molecular de la invención es capaz de eliminar óxido nitroso. Por ejemplo, se puede disponer en combinación con un bucle de producción de ácido nítrico en un montaje de disminución primario, secundario o terciario. En tal procedimiento de disminución, el tamiz molecular se puede usar para eliminar óxido nitroso, así como óxidos de nitrógeno, como artículos catalíticos independientes o combinado en un único artículo catalítico. El óxido de nitrógeno se puede usar para facilitar la eliminación del óxido nitroso. También se pueden añadir como agente reductor amoníaco o hidrocarburos inferiores, incluyendo metano, para reducir adicionalmente óxidos de nitrógeno y/u óxido nitroso.

El tamiz molecular de ERI de la invención también se puede usar en la conversión de sustancias oxigenadas en diversos hidrocarburos. La materia prima de las sustancias oxigenadas es típicamente alcoholes inferiores y éteres que contienen uno a cuatro átomos de carbono, y/o combinaciones de los mismos. Las sustancias oxigenadas también pueden ser compuestos carbonílicos tales como aldehído, cetonas y ácidos carboxílicos. Los compuestos oxigenados particularmente adecuados son metanol, éter dimetílico, y mezclas de los mismos. Tales sustancias oxigenadas se pueden convertir en hidrocarburos en presencia del tamiz molecular. En tal procedimiento, la materia prima de la sustancia oxigenada se diluye típicamente, y la temperatura y la velocidad espacial se controlan para obtener el intervalo de producto deseado.

Un uso adicional del tamiz molecular de la invención es como catalizador en la producción de olefinas inferiores, en particular olefinas adecuadas para uso en gasolina, o como catalizador en la producción de compuestos aromáticos.

En las aplicaciones anteriores, el tamiz molecular de ERI se usa típicamente en forma ácida, y se extruirá con materiales aglutinantes o se conformará en peletes junto con una matriz adecuada y materiales aglutinantes como se describió anteriormente.

También se pueden incluir otros compuestos activos adecuados, tales como metales e iones metálicos, para cambiar la selectividad por el intervalo de producto deseado.

El tamiz molecular de ERI según la invención se puede usar además en la oxidación parcial de metano a metanol u otros compuestos oxigenados tales como éter dimetílico.

En el documento WO11046621A1 se proporciona un ejemplo de un procedimiento para la conversión directa de metano en metanol a temperaturas por debajo de 300ºC en fase gaseosa. En tal procedimiento, el tamiz molecular de la invención se carga con una cantidad de cobre suficiente para llevar a cabo la conversión. Típicamente, el tamiz molecular se tratará en una atmósfera oxidante en la que después el metano se hace pasar subsiguientemente sobre el tamiz molecular activado para formar directamente metanol. Subsiguientemente, el metanol se puede extraer mediante métodos adecuados, y los sitios activos se pueden regenerar mediante otro tratamiento oxidativo.

En [K. Narsimhan, K. Iyoki, K. Dinh, Y. Román-Leshkov, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 424–429] se describe otro ejemplo en el que se logra un incremento o una producción continua de metanol mediante adición de agua a la corriente de agentes reaccionantes para extraer continuamente metanol sin tener que alterar las condiciones entre tratamientos oxidativos y la formación de metanol.

El tamiz molecular de ERI de la invención se puede usar para separar diversos gases. Los ejemplos incluyen la separación de dióxido de carbono de gas natural, y alcoholes inferiores de alcoholes superiores. Típicamente, la aplicación práctica del tamiz molecular será como parte de una membrana para este tipo de separación.

El tamiz molecular de ERI de la invención se puede usar además en reacciones de isomerización, craqueo, hidrocraqueo, y otras reacciones, para mejorar el petróleo.

El tamiz molecular de ERI de la invención también se puede usar como una trampa de hidrocarburos, por ejemplo procedentes de emisiones de inicio en frío de diversos motores.

Además, el tamiz molecular se puede usar para la preparación de aminas pequeñas, tales como metilamina y dimetilamina, mediante reacción de amoníaco con metanol.

En todas las realizaciones anteriores, el catalizador de ERI se puede revestir sobre un monolito o sobre un sustrato corrugado, o puede estar en forma de un extrusado.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Síntesis de OSDA ciclohexano-1,4-bis(hidróxido de trimetilamonio)

Se puso a reflujo una mezcla de 30 ml de ácido fórmico (disolución acuosa al 89,5% en peso), 6,1 g de $NaHCO_3$, 5 g de trans-1,4-diaminociclohexano (polvo de pureza de 98%) y 14 ml de formaldehído (disolución acuosa al 37% en peso) hasta que no se observó ninguna evolución visible de CO_2. La mezcla de síntesis se destiló a vacío después de que se añadieron 50 ml de HCl (disolución acuosa 2 moles/l), seguido de la adición de un exceso de NaOH y extracción 3 veces con cloroformo. Las porciones de cloroformo se combinaron, y se añadieron 8 ml de yoduro de metilo (99% en peso), seguido del mezclamiento durante toda la noche. El sólido obtenido se disolvió en agua y se intercambió iónicamente a la forma de hidróxido, usando una resina de intercambio iónico.

Ejemplo 2: Síntesis de ERI

Se preparó una mezcla de 1,87 g de ciclohexano-1,4-bis(hidróxido de trimetilamonio) (disolución acuosa al 12,7% en peso), 1,7 g de KOH (disolución acuosa al 10% en peso), 0,48 g de agua destilada y 0,94 g de sílice-alúmina amorfa coprecipitada (SiO_2/Al_2O_3 = 12). La mezcla se calentó en un autoclave cerrado forrado con Teflon a 135ºC durante 7 días, y el producto sólido se separó por filtración y se lavó con agua desionizada. Mediante análisis de difracción de polvo de rayos X, se puede ver que el producto según se sintetiza es ERI de fase pura.

Ejemplo 3: Síntesis de ERI

Se preparó una mezcla de 1,97 g de ciclohexano-1,4-bis(hidróxido de trimetilamonio) (disolución acuosa al 12,7% en peso), 1,79 g de KOH (disolución acuosa al 10% en peso), 0,46 g de agua destilada y 0,79 g de zeolita FAU (SiO_2/Al_2O_3 = 12). La mezcla se calentó en un autoclave cerrado forrado con Teflon a 135ºC durante 7 días, y el producto sólido se separó por filtración y se lavó con agua desionizada.

El producto sólido seco tuvo una relación de SiO_2/Al_2O_3 de 9,8 determinada mediante análisis de ICP-AES. Mediante análisis de difracción de polvo de rayos X, se observa que el producto según se sintetiza es ERI de fase pura. El análisis de SEM revela además una

morfología cristalina tabular a prismática.

Ejemplo 4: Síntesis de ERI

Se preparó una mezcla de 1,95 g de ciclohexano-1,4-bis(hidróxido de trimetilamonio) (disolución acuosa al 12,7% en peso), 1,77 g de KOH (disolución acuosa al 10% en peso), 0,5 g de agua destilada y 0,79 g de sílice-alúmina amorfa coprecipitada (SiO_2/Al_2O_3 = 30). La mezcla se calentó en un autoclave cerrado forrado con Teflon a 135ºC durante 7 días y el producto sólido se separó por filtración y se lavó con agua desionizada.

Mediante análisis de difracción de polvo de rayos X, se observa que el producto según se sintetiza es ERI de fase pura. En la Figura 1 se muestra el difractograma medido para el producto según se sintetiza. El análisis de SEM revela además una morfología cristalina tabular (véase la Figura 2).

La Figura 1 representa XRPD del tamiz molecular preparado según se prepara en el Ejemplo 4.

La Figura 2 representa una micrografía de SEM del tamiz preparado molecular según se prepara en el Ejemplo 4.

Ejemplo 5: Síntesis de ERI

Se preparó una mezcla de 1,99 g de ciclohexano-1,4-bis(hidróxido de trimetilamonio) (disolución acuosa al 12,7% en peso), 1,81 g de KOH (disolución acuosa al 10% en peso), 0,45 g de agua destilada y 0,74 g de zeolita FAU (SiO_2/Al_2O_3 = 30). La mezcla se calentó en un autoclave cerrado forrado con Teflon a 135ºC durante 7 días, y el producto sólido se separó por filtración y se lavó con agua desionizada.

El producto sólido seco tuvo una relación de SiO_2/Al_2O_3 de 22,0, determinada mediante análisis de ICP-AES. Mediante análisis de difracción de polvo de rayos X, se observa que el producto según se sintetiza es ERI de fase pura. El difractograma medido para el producto según se sintetiza se muestra en la Figura 3. El análisis de SEM revela además una morfología cristalina prismática (véase la Figura 4).

La Figura 3 representa XRPD del tamiz molecular preparado según se prepara en el Ejemplo 5.

La Figura 4 representa una micrografía de SEM del tamiz molecular preparado según se prepara en el Ejemplo 5.

La calcinación del tamiz molecular según se prepara seco, se llevó a cabo a 550ºC durante 3 h. Después, el producto calcinado se intercambió iónicamente con Na_4^+. En la Figura 5 se muestra el difractograma de rayos X medido para el producto calcinado. Además, la fisisorción de N_2 reveló una superficie específica de BET de múltiples puntos de 559 m^2/g y un volumen de microporo de 0,19 cm^3/g, indicando claramente la naturaleza microporosa del material preparado.

La Figura 5 representa XRPD del tamiz molecular calcinado preparado en el Ejemplo 5.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador que comprende un tamiz molecular con el tipo de estructura de ERI, que tiene una relación en moles de sílice a alúmina de alrededor de 8 a alrededor de 100 y una morfología cristalina definida por la relación entre las dimensiones r_c a lo largo de y r_a ortogonal al eje c único entre 0,5 y 2,0.

2. El catalizador de la reivindicación 1, en el que la forma calcinada del tamiz molecular de ERI tiene un patrón de difracción de rayos X de polvo, recogido en una geometría de Bragg-Brentano con una ranura de divergencia variable usando radiación de Cu K-alfa, esencialmente como se muestra en la siguiente Tabla:

2-Theta (º)	Espaciamiento d (Å)	Área relativa del pico
7,81	11,31	M
9,79	9,03	W
11,79	7,50	W
13,55	6,53	S
14,16	6,25	W
15,66	5,65	W
16,75	5,29	W
18,00	4,92	W
19,40	4,57	W
19,65	4,51	W-M
20,77	4,27	S-VS
21,61	4,11	M-S
23,59	3,77	M-S
23,74*	3,74	W-M
23,72*	3,75	W-M
23,95*	3,71	S-VS
24,33	3,65	W
25,01	3,56	VS
26,45	3,37	W
27,30	3,26	VS
27,44*	3,25	W-M
27,41*	3,25	W-M
28,44	3,14	M
28,55	3,12	S-VS
29,07	3,07	W
29,67	3,01	W
29,83	2,99	W

* Las intensidades de los picos y la asignación de la letra es incierta debido al solapamiento significativo de los picos.

en la que las áreas relativas de los picos observados en el intervalo 2-Theta de 7-19 grados se muestran según: W = débil: 0-20%; M = medio: 20-40%; S = fuerte: 40-60% y VS = muy fuerte: 60-100%. Los valores de 2-Theta son ± 0,20º.

3. El catalizador de la reivindicación 1 o 2, en el que el tamiz molecular de ERI tiene una relación en moles de sílice a alúmina entre 8 y 100.

4. El catalizador de la reivindicación 1 o 2, en el que el tamiz molecular de ERI tiene una relación en moles de sílice a alúmina entre 10 y 60.

5. El catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que al menos una parte del aluminio y/o silicio del tamiz molecular de ERI se sustituye por uno o más metales seleccionados de estaño, circonio, titanio, hafnio, germanio, boro, hierro, indio y galio.

6. El catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el tamiz molecular de ERI contiene cobre y/o hierro.

7. Un método para la conversión de óxidos de nitrógeno en nitrógeno en presencia de un agente reductor, que comprende la etapa de poner en contacto los óxidos de nitrógeno y el agente reductor con el catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. El método de la reivindicación 7, en el que el agente reductor comprende hidrocarburos y/o amoníaco o un precursor del mismo.

9. El método de la reivindicación 7 u 8, en el que los óxidos de nitrógeno están contenidos en el escape de motor.

10. El método de la reivindicación 7 u 8, en el que los óxidos de nitrógeno están contenidos en el escape de una turbina de gas.

11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que los óxidos de nitrógeno comprenden óxido nitroso.

12. Un método para la oxidación selectiva de amoníaco a nitrógeno, que comprende la

etapa de poner en contacto el amoníaco o un gas que comprende el amoníaco con el catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

13. El método de la reivindicación 12, en el que el catalizador está dispuesto aguas abajo y/o aguas arriba de un catalizador de oxidación de diésel.

14. El método de la reivindicación 12 o 13, en el que el catalizador está dispuesto aguas arriba de un catalizador antifuga de amoníaco.

15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el catalizador está dispuesto aguas arriba y/o aguas abajo de un filtro de partículas de diésel.

16. El método de la reivindicación 12, en el que el catalizador comprende además una funcionalidad de oxidación o un catalizador de oxidación.

17. El método de la reivindicación 16, en el que el catalizador está dispuesto aguas abajo de un catalizador de reducción catalítica selectiva, y en el que se usa un exceso de amoníaco para reducir los óxidos de nitrógeno.

18. Un método para la oxidación simultánea de hidrocarburos y monóxido de carbono y la reducción de óxidos de nitrógeno, que comprende la etapa de poner en contacto los hidrocarburos, monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno con el catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

19. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en el que el catalizador comprende además uno o más metales del grupo del platino.

20. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19, en el que el catalizador está revestido sobre un monolito o sobre una superficie corrugada, o en forma de un extrusado.

21. Un método para la conversión de sustancias oxigenadas en hidrocarburos, que comprende la etapa de poner en contacto las sustancias oxigenadas con un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

22. El método según la reivindicación 21, en el que los hidrocarburos producidos comprenden olefinas.

23. Un método para la oxidación parcial de metano a metanol y/o éter dimetílico, que comprende la etapa de poner en contacto el metano con un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

24. Un método para la preparación de aminas inferiores mediante reacción de amoníaco con metanol en presencia de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

Fig. 1

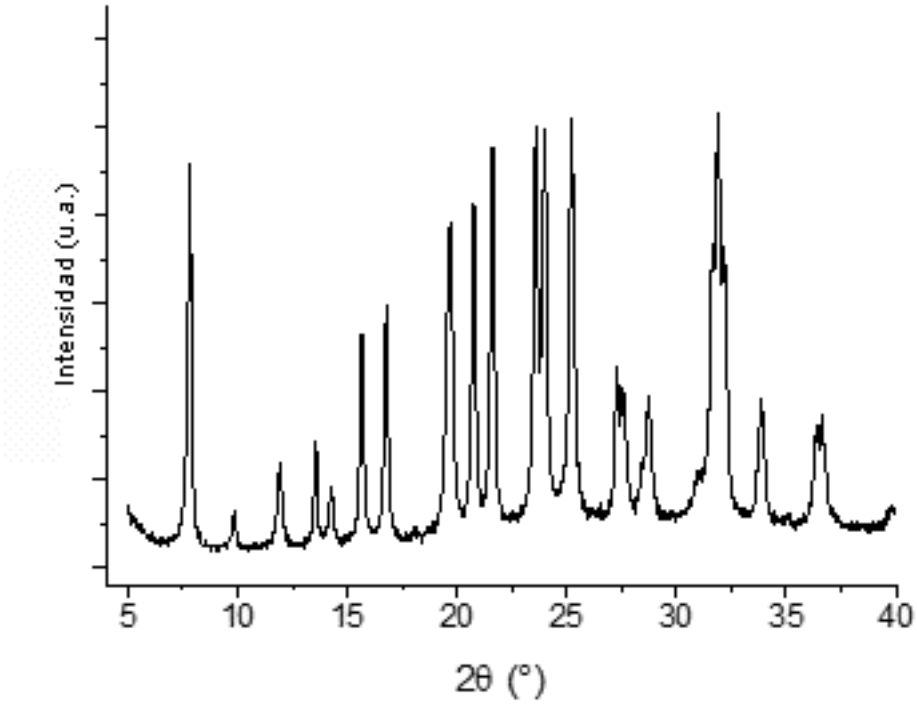

Intensidad (u.a.)
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ (°)

Fig. 2

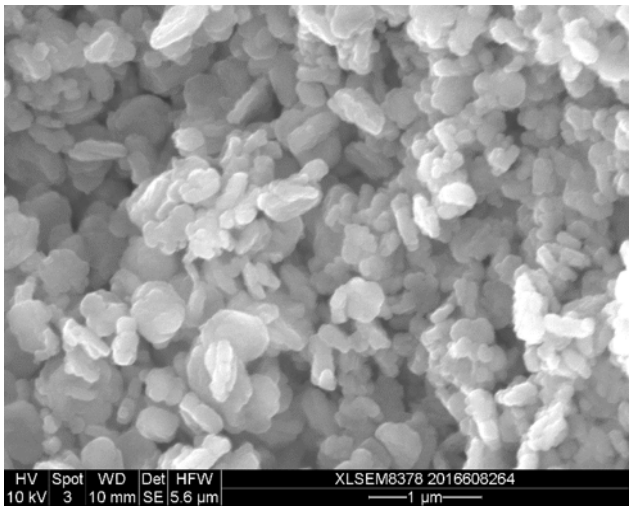

HV Spot WD Det HFW
10 kV 3 10 mm SE 5.6 µm
XLSEM8378 2016608264
1 µm

Fig. 3

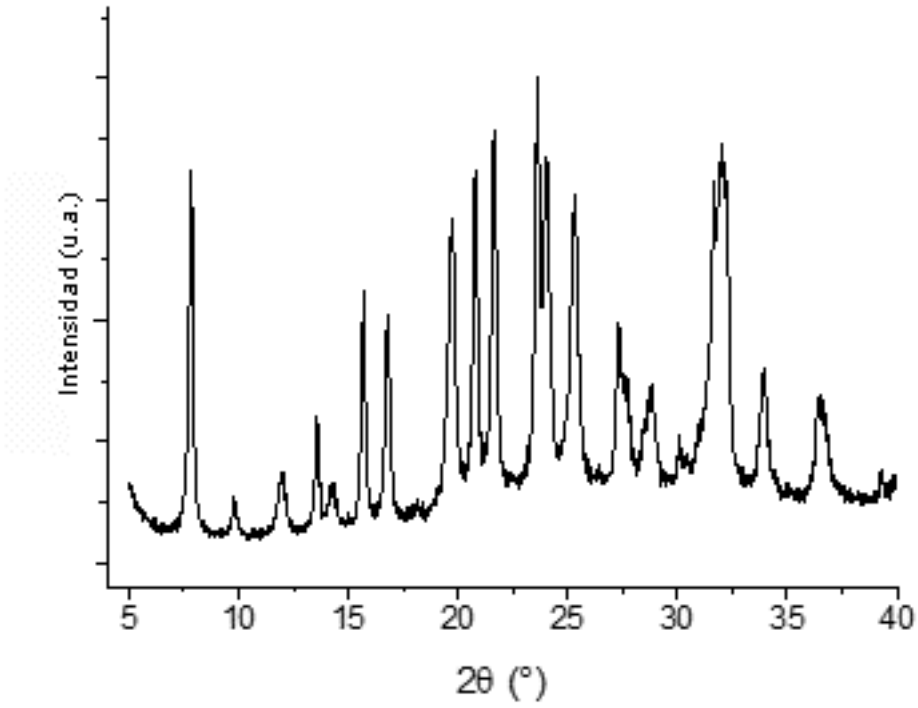

Intensidad (u.a.)
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ (°)

Fig. 4

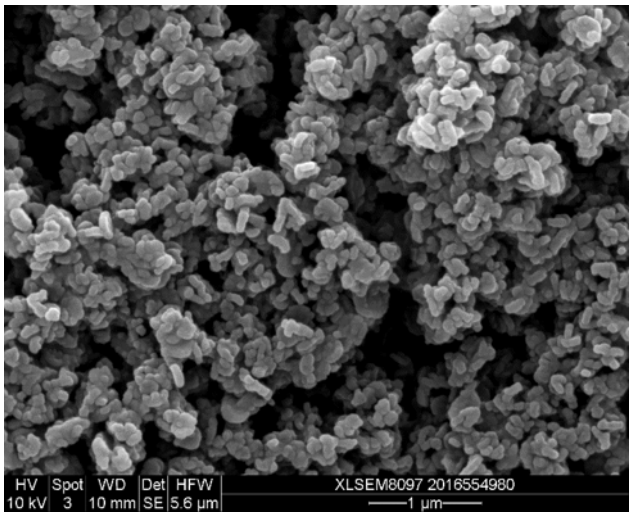
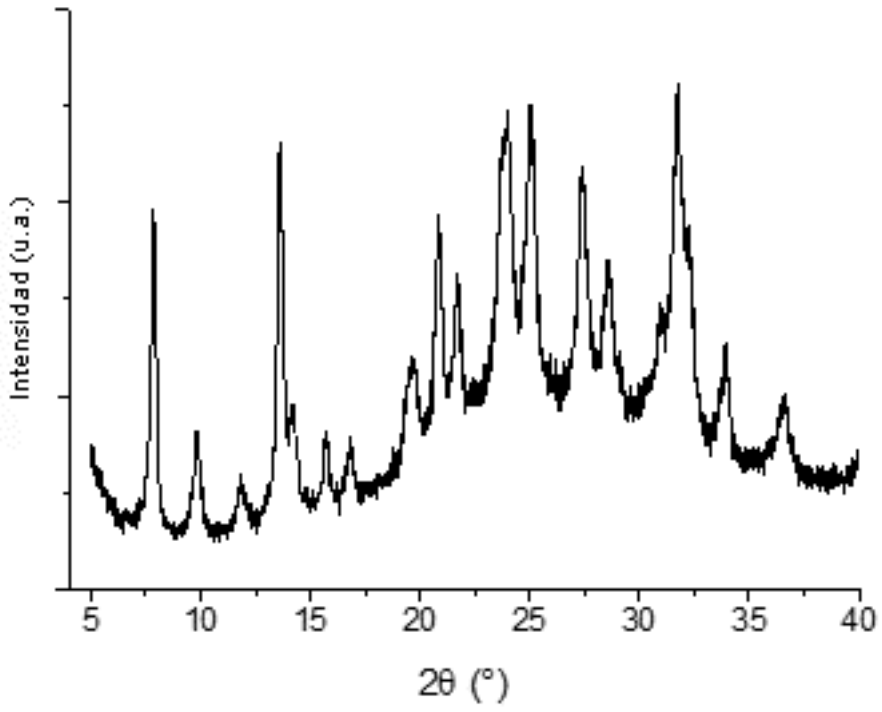

HV 10 kV
Spot 3
WD 10 mm
Det SE
HFW 5.6 µm
XLSEM8097 2016554980
1 µm

Fig. 5



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201731091

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 07.09.2017

(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**
A	US 2006073094 A1 (MILLER MARK A et al.) 06/04/2006, Párrafos [0047] - [0053].	1-24
A	WO 2017053121 A1 (CHEVRON USA INC) 30/03/2017, párrafos [032] - [039]; ejemplo 7	1-24
A	KUHLMANN A et al. New bifunctional catalyst based on Pt containing layered silicate Na-ilerite. Catalysis Today, 03/11/2004, Vol. 97, Páginas 303 - 306, ISSN 0920-5861, <DOI: doi:10.1016/j.cattod.2004.07.014>. Apartado 2.	1-24

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	**Examinador**	**Página**
26.01.2018	V. Balmaseda Valencia	1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B39/30 (2006.01)
B01J29/50 (2006.01)
B01D53/94 (2006.01)

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

C01B, B01J, B01D

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

INVENES, EPODOC