

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 770**

21 Número de solicitud: 201530513

51 Int. Cl.:

**B01J 29/76** (2006.01)

**B01J 29/80** (2006.01)

**B01D 53/00** (2006.01)

**C01B 39/48** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**16.04.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**18.10.2016**

Fecha de concesión:

**07.08.2017**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**14.08.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **MÉTODO DE SÍNTESIS DIRECTA DEL MATERIAL CU-SILICOALUMINATO CON LA ESTRUCTURA ZEOLÍTICA AEI, Y SUS APLICACIONES CATALÍTICAS**

57 Resumen:

Método de síntesis directa del material cu-silicoaluminato con la estructura zeolítica AEI, y sus aplicaciones catalíticas

El principal objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo método para la preparación de la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre en su interior mediante una metodología de síntesis directa. Este nuevo procedimiento implica la combinación de un complejo organometálico de cobre con una molécula orgánica adicional capaz de dirigir la cristalización de la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs).

ES 2 586 770 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

**MÉTODO DE SÍNTESIS DIRECTA DEL MATERIAL CU-SILICOALUMINATO CON LA ESTRUCTURA ZEOLÍTICA AEI, Y SUS APLICACIONES CATALÍTICAS**

**DESCRIPCIÓN**

5

**Campo de la Técnica**

La presente invención se refiere a un nuevo método para la preparación de la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre en su interior mediante una metodología de síntesis directa. Esta nueva metodología requiere de la combinación de un complejo organometálico de cobre y de una molécula orgánica capaz de dirigir la cristalización de la estructura zeolítica AEI, como co-agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs). La presente invención también se refiere a la aplicación de dichos materiales Cu-silicoaluminatos con la estructura zeolítica AEI como catalizadores en la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO<sub>x</sub> entre otros.

10  
15

**Antecedentes**

Las zeolitas son materiales microporosos formados por tetraedros TO<sub>4</sub> (T= Si, Al, P, Ti, Ge, Sn...) interconectados por átomos de oxígeno creando poros y cavidades con tamaño y forma uniformes en el rango molecular (3-15 Å).

20

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

25  
30

La formación de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) durante la combustión de combustibles fósiles se ha convertido en un problema para la sociedad, ya que son uno de los mayores contaminantes atmosféricos. La reducción catalítica selectiva (RCS) de NO<sub>x</sub> utilizando

35

amoníaco como agente reductor se ha convertido en una forma de control eficiente de dichas emisiones (Brandenberger, et al. Catal. Rev. Sci. Eng., 2008, 50, 492).

5 Recientemente, se ha descrito que el silicoaluminato con estructura AEI conteniendo átomos de Cu en su interior presenta una elevada actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica para la reducción de RCS de NO<sub>x</sub> (Moliner et al. WO2013159825; Moliner et al. Chem. Commun., 2012, 2012,48, 8264).

10 La estructura zeolítica AEI presenta un sistema tridireccional de poros pequeños (< 4 Å) interconectados por grandes cavidades y, también, presenta dobles anillos de 6 miembros (DA6) como unidades de construcción secundarias (Wagner, et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 263).

15 La forma silicoaluminato de la estructura zeolítica AEI puede ser sintetizada usando cationes amonio cíclicos con sustituyentes alquílicos (Zones et al. U.S.Patent 5958370; Cao et al. WO 2005/063624; Moliner et al. WO2013159825), o cationes tetraalquilfosfonio (Sano et al. WO/2015/005369) como ADEOs.

20 Para la preparación de la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de Cu, la incorporación de las especies de cobre se realiza preferentemente mediante procedimientos post-sintéticos de intercambio del ión metálico sobre el material previamente sintetizado y calcinado (Moliner et al. WO2013159825; Sonoda, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 857). Siguiendo esta metodología, se requieren varios pasos para lograr el material final, incluyendo la síntesis hidrotérmica del silicoaluminato, calcinación para  
25 eliminar el ADEO, transformación a la forma amónica, intercambio del ion metálico y finalmente, calcinación para obtener el material en la forma Cu-silicoaluminato deseada. Todos estos pasos contribuyen a aumentar el coste total del procedimiento de preparación del material.

30 Por tanto, la posibilidad de sintetizar de una forma directa el material con estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre en su interior, podría mejorar considerablemente los costes asociados a su preparación, ya que evitaría la mayoría de los pasos descritos anteriormente, haciendo estos materiales preparados directamente muy atractivos para la industria.

35

**Descripción de la invención**

El principal objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo método para la preparación de la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre en su interior mediante una metodología de síntesis directa. Este nuevo procedimiento implica la combinación de un complejo organometálico de cobre con una molécula orgánica adicional capaz de dirigir la cristalización de la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs). La molécula orgánica adicional puede ser, entre otros, cualquier catión amonio cíclico con sustituyentes alquílicos, tal como el N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidonio.

Siguiendo este procedimiento de síntesis, es posible sintetizar la estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre en su interior directamente, evitando los pasos requeridos para lograr dicho material mediante los procedimientos post-sintéticos tradicionales de intercambio con el ion metálico.

La presente invención también se refiere al uso de los materiales con estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato conteniendo átomos de cobre obtenidos de acuerdo a la metodología descrita, como catalizadores.

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

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



donde

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

*b* está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 2; preferentemente entre 0.1 a 1, y más preferentemente entre 0.1 a 0.6;

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

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

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

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

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

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

(iv)

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

15

La fuente de Si utilizada puede estar seleccionada entre óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice ahumada, tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico, un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas y, más preferentemente, es un material seleccionado entre un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas, y más preferentemente, un material previamente sintetizado cristalino.

20

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

25

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

30

Según una realización particular de la presente invención, el material cristalino con la estructura zeolítica FAU puede ser utilizado en (i) como única fuente de Y y X,

35

preferentemente silicio y aluminio, y que puede presentar una relación Si/Al preferentemente superior a 7.

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

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

15



donde

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

20 *b* está comprendido entre el intervalo de 0.01 a 2; preferentemente entre 0.1 a 1, y más preferentemente entre 0.1 a 0.6;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

35 Según la presente invención, el proceso de cristalización descrito en (ii) se lleva a cabo preferentemente en autoclaves, en condiciones que pueden ser estáticas o dinámicas (por ejemplo mediante agitación de la mezcla) a una temperatura seleccionada entre 100 y 200°C preferentemente entre 130 y 200°C y más preferentemente entre 130 y 175°C; y un tiempo de cristalización que puede estar comprendido entre 6 horas y 50 días

preferentemente entre 1 y 20 días, y más preferentemente entre 2 y 15 días. Hay que tener en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de diferentes fuentes lo que puede hacer variar las condiciones de cristalización descritas.

5 Según una realización particular del proceso de la presente invención, es posible añadir cristales de AEI a la mezcla de síntesis, que actúan como semillas favoreciendo la síntesis descrita, en una cantidad hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de óxidos. Estos cristales pueden añadirse antes o durante el proceso de cristalización.

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

15

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

20 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.

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

30

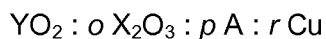
Según otra realización particular de la presente invención, en el proceso de obtención del material descrito anteriormente se puede introducir, además, cualquier óxido metálico conteniendo, al menos, un metal precioso, preferentemente seleccionado entre Pt, Pd, y combinaciones de los mismos.

35



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

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



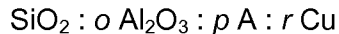
10 donde  $o$  está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 0.2; preferentemente entre 0.005 a 0.1, y más preferentemente entre 0.01 a 0.07;

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

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

15

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



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

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

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

25

Según una realización preferente, el material obtenido es Cu-SSZ-39.

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

35 La presente invención también se refiere al uso de los materiales descritos anteriormente y obtenidos según el procedimiento de la presente invención como catalizadores para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o como tamiz molecular para la eliminación/separación de corrientes (por

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

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

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

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

30 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.

35

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

**Figura 1:** Patrones de PXRD de los materiales Cu-silicoaluminatos con estructura AEI sintetizados según la presente invención.

**Figura 2:** Espectro UV-Vis del material Cu-silicoaluminato con estructura AEI sintetizado según el Ejemplo 2 de la presente invención.

## EJEMPLOS

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

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

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

### Ejemplo 2: Síntesis directa del Cu-silicoaluminato con estructura AEI

30 Se mezclan 154.0 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) ( $\text{CuSO}_4$ , Alfa Aesar, 98%) con 31.2 mg de tetraetilenpentamina (TEPA, 98%, Sigma Aldrich) para la preparación in-situ del complejo organometálico de cobre, manteniéndose la mezcla resultante en agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se añaden 3216.0 mg de una disolución acuosa de hidróxido de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio al 7.4% en peso, y 163.1 mg de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 20% en peso, manteniéndose la

mezcla resultante en agitación durante 15 minutos. Por último, 235.3 mg de una zeolita con estructura FAU (CBV-720, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=21$ ) se introducen en la mezcla de síntesis y se mantiene en agitación el tiempo necesario para evaporar el exceso de agua hasta lograr la concentración de gel deseada. La composición final del gel es  $\text{SiO}_2 : 0.047$   
5  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.046 \text{Cu}(\text{TEPA})^{2+} : 0.2 \text{DMDMP} : 0.2 \text{NaOH} : 23 \text{H}_2\text{O}$ . El gel resultante se transfiere a un autoclave con camisa de teflón. La cristalización se lleva a cabo a  $135^\circ\text{C}$  durante 7 días en condiciones estáticas. El producto sólido es filtrado, lavado con abundante agua, secado a  $100^\circ\text{C}$  y, finalmente, calcinado en aire a  $550^\circ\text{C}$  durante 4 h para eliminar los restos orgánicos. El rendimiento de sólido logrado es superior al 90% (sin tener en cuenta los  
10 restos orgánicos).

El sólido es caracterizado por difracción de rayos X en polvo, obteniendo los picos característicos de la estructura AEI (ver Figura 1). Los análisis químicos de la muestra indican una relación Si/Al de 9.95 y un contenido en cobre del 3.3% en peso.

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

### **Ejemplo 3: Síntesis directa del Cu-silicoaluminato con estructura AEI**

Se mezclan 75.1 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II)  
25 ( $\text{CuSO}_4$ , Alfa Aesar, 98%) con 18.0 mg de tetraetilenpentamina (TEPA, 98%, Sigma Aldrich) para la preparación in-situ del complejo organometálico de cobre, manteniéndose la mezcla resultante en agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se añaden 4049.0 mg de una disolución acuosa de hidróxido de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio al 5.9% en peso, y 159.1 mg de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 20% en peso, manteniéndose la  
30 mezcla resultante en agitación durante 15 minutos. Por último, 285.2 mg de una zeolita con estructura FAU (CBV-720 relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=21$ ) se introducen en la mezcla de síntesis y se mantiene en agitación el tiempo necesario para evaporar el exceso de agua hasta lograr la concentración de gel deseada. La composición final del gel es  $\text{SiO}_2 : 0.047$   
35  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.019 \text{Cu}(\text{TEPA})^{2+} : 0.3 \text{DMDMP} : 0.2 \text{NaOH} : 18 \text{H}_2\text{O}$ . El gel resultante se transfiere a un autoclave con camisa de teflón. La cristalización se lleva a cabo a  $135^\circ\text{C}$  durante 7 días en condiciones estáticas. El producto sólido es filtrado, lavado con abundante agua, secado

a 100°C y, finalmente, calcinado en aire a 550°C durante 4 h para eliminar los restos orgánicos. El rendimiento de sólido logrado es superior al 90% (sin tener en cuenta los restos orgánicos). El sólido es caracterizado por difracción de rayos X en polvo, obteniendo los picos característicos de la estructura AEI (ver Figura 1).

5

#### **Ejemplo 4: Síntesis directa de Cu-silicoaluminato con estructura AEI**

Se mezclan 112.2 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (CuSO<sub>4</sub>, Alfa Aesar, 98%) con 27.0 mg de tetraetilenpentamina (TEPA, 98%, Sigma Aldrich) para la preparación in-situ del complejo organometálico de cobre, manteniéndose la mezcla resultante en agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se añaden 2416.0 mg de una disolución acuosa de hidróxido de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio al 7.4% en peso, y 66.2 mg de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 20% en peso, manteniéndose la mezcla resultante en agitación durante 15 minutos. Por último, 196.2 mg de una zeolita con estructura FAU (CBV-720 relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=21) se introducen en la mezcla de síntesis y se mantiene en agitación el tiempo necesario para evaporar el exceso de agua hasta lograr la concentración de gel deseada. La composición final del gel es SiO<sub>2</sub> : 0.047 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.041 Cu(TEPA)<sup>2+</sup> : 0.3 DMDMP : 0.1 NaOH : 21 H<sub>2</sub>O. El gel resultante se transfiere a un autoclave con camisa de teflón. La cristalización se lleva a cabo a 135°C durante 7 días en condiciones estáticas. El producto sólido es filtrado, lavado con abundante agua, secado a 100°C y, finalmente, calcinado en aire a 550°C durante 4 h para eliminar los restos orgánicos. El rendimiento de sólido logrado es superior al 90% (sin tener en cuenta los restos orgánicos). El sólido es caracterizado por difracción de rayos X en polvo, obteniendo los picos característicos de la estructura AEI.

25

#### **Ejemplo 5: Ensayos catalíticos para la reacción RCS de NO<sub>x</sub>**

La actividad catalítica para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> se estudia utilizando un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo 1.2 cm de diámetro y 20 cm de largo. En un experimento típico, el catalizador se compacta en partículas de tamaño comprendido entre 0.25-0.42 mm, se introducen en el reactor, y se incrementa la temperatura hasta alcanzar 550°C (ver las condiciones de reacción en la Tabla 1); posteriormente, se mantiene esa temperatura durante una hora bajo un flujo de nitrógeno. Una vez se ha alcanzado la temperatura deseada, se alimenta la mezcla reactiva. La RCS de NO<sub>x</sub> se estudia empleando NH<sub>3</sub> como reductor. El NO<sub>x</sub> presente a la salida de los gases del reactor se analiza de forma

35

continua mediante un detector quimiluminiscente (Thermo 62C). Los resultados catalíticos se encuentran resumidos en la Tabla 2.

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

<i>Flujo de gas total (ml/min)</i>	300
<i>Carga del catalizador (mg)</i>	40
<i>Concentración de NO (ppm)</i>	500
<i>Concentración de NH<sub>3</sub> (ppm)</i>	530
<i>Concentración de O<sub>2</sub> (%)</i>	7
<i>Concentración de H<sub>2</sub>O (%)</i>	5
<i>Intervalo de temperatura estudiado (°C)</i>	170-550

5

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

<b>Conversión (%) de NOx a diferentes temperaturas</b>							
	<b>200°C</b>	<b>250°C</b>	<b>300°C</b>	<b>350°C</b>	<b>400°C</b>	<b>450°C</b>	<b>500°C</b>
<b>Ejemplo 2</b>	71.7	98.4	99.6	99.8	97.1	96.9	85.1

10

**REIVINDICACIONES**

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

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

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

donde

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

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

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

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

$e$  está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 1;

20  $f$  está comprendido entre el intervalo de 0.001 a 1.

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

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

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

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

35 4. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 3, caracterizado porque Y es Si y proviene de una fuente seleccionada entre óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice ahumada, tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico, un

material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas

5 5. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 4, caracterizado porque la fuente de Y es un material previamente sintetizado cristalino.

6. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 1, caracterizado porque X está seleccionado entre Al, B, Fe, In, Ga y combinaciones de los mismos.

10 7. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 6, caracterizado porque X es Al y proviene de una fuente seleccionada entre sal de aluminio, cualquier óxido de aluminio hidratado, cualquier alcóxido de aluminio, un material previamente sintetizado cristalino, un material previamente sintetizado amorfo y combinaciones de las mismas.

15 8. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 7, caracterizado porque la fuente de X es un material previamente sintetizado cristalino.

9. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque una zeolita con estructura FAU es la única fuente de Y y X.

20

10. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 1, caracterizada porque cualquier fuente de cobre puede ser utilizada en el paso (i).

25 11. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 10, caracterizada porque la fuente de cobre se encuentra seleccionada entre sales nitrato, sulfato, oxalato, y combinaciones de las mismas.

30 12. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 1, caracterizado porque el catión amonio cíclico utilizado como ADEO es un amonio cuaternario seleccionado entre N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMDMP), N,N-dietil-2,6-dimetilpiperidinio (DEDMP), N,N-dimetil-2,6-dimetilpiperidinio, N-etil-N-metil-2,6-dimetilpiperidinio y combinaciones de los mismos.

35 13. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 12, caracterizado porque el ADEO seleccionado es N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio.



14. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 1, caracterizado porque la poliamina del paso (i) comprende aminas primarias, secundarias, terciarias, o mezclas de ellas.
- 5 15. Proceso para la síntesis directa de un material según reivindicación 14, caracterizado porque la poliamina requerida en el paso (i) está seleccionada entre tetraetilenpentamina, trietilentetramina, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, o mezclas de ellas.
- 10 16. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 15, caracterizado porque la poliamina utilizada en el paso (i) es tetraetilenpentamina.
17. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en (ii) se lleva a cabo en autoclaves, en condiciones estáticas o dinámicas.
- 15 18. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en (ii) se lleva a cabo a una temperatura entre 100 y 200°C.
- 20 19. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque el tiempo de cristalización del proceso descrito en (ii) está comprendido entre 6 horas y 50 días.
- 25 20. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque comprende, además, añadir cristales de AEI como semillas a la mezcla de síntesis en una cantidad hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de óxidos.
- 30 21. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 1, caracterizado porque el paso de recuperación (iii) se lleva a cabo con una técnica de separación seleccionada entre decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación y combinaciones de las mismas.

22. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque comprende, además, la eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material mediante un proceso de extracción.

5 23. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque comprende, además, la eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material mediante un tratamiento térmico a temperaturas entre 100 y 1000°C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.

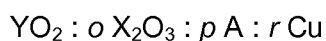
10 24. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque el material obtenido es peletizado.

25. Proceso para la síntesis directa de un material según las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado porque comprende, además, introducir al menos un metal precioso.

15

26. Proceso para la síntesis directa de un material según la reivindicación 25, caracterizado porque el metal precioso está seleccionado entre Pd, Pt y combinaciones de los mismos.

20 27. Material zeolítico con estructura AEI obtenido según el proceso descrito en las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado por la siguiente composición molar después de ser calcinado:



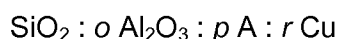
donde  $o$  está comprendido entre el intervalo de 0,001 a 0.2;

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

donde  $r$  está comprendido entre el intervalo 0.001 a 1.

28. Material zeolítico con estructura AEI obtenido según la reivindicación 27, caracterizado porque Y es Si y X es Al y por la siguiente composición molar:

30



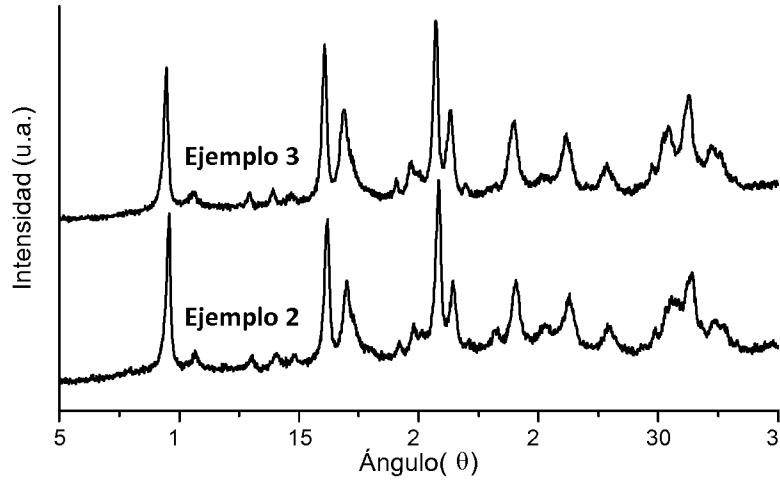
donde  $o$  está comprendido entre el intervalo de 0,001 a 0.2;

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

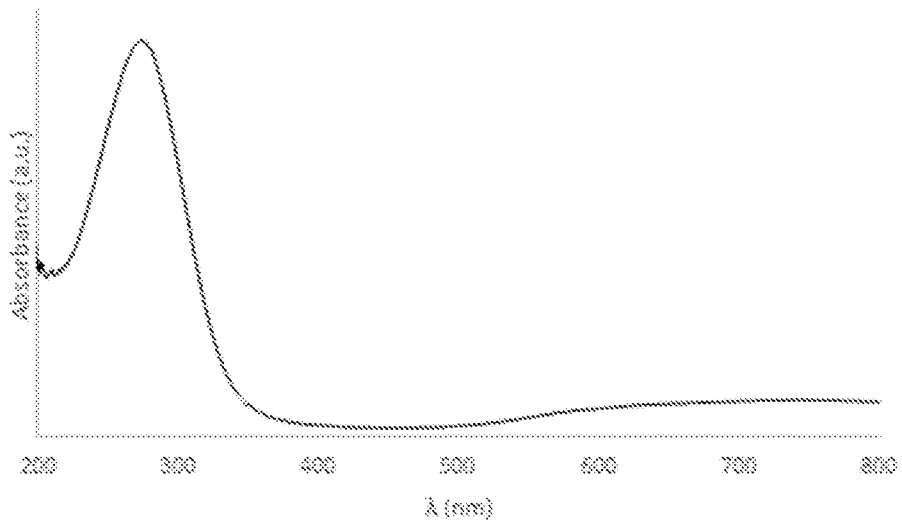
donde  $r$  está comprendido entre el intervalo 0.001 a 1.

35

29. Material zeolítico con estructura AEI obtenido según las reivindicaciones 27 y 28, caracterizado porque el material es Cu-SSZ-39.
30. Material zeolítico con estructura AEI obtenido según las reivindicaciones 27 a 29,  
5 caracterizado porque comprende, además, un metal precioso.
31. Material zeolítico con estructura AEI obtenido según la reivindicación 30, caracterizado porque el metal precioso está seleccionado entre Pd, Pt y combinaciones de los mismos.
- 10 32. Uso del material zeolítico con estructura AEI descrito en las reivindicaciones 27 a 31, y obtenido según el proceso descrito en las reivindicaciones 1 a 26 en procesos para la conversión de alimentaciones formadas por compuestos orgánicos en productos de mayor valor añadido, o para su eliminación/separación de la corriente reactiva poniendo en contacto dicha alimentación con el material descrito.
- 15 33. Uso del material zeolítico con estructura AEI según la reivindicación 32, como catalizador para la reducción catalítica selectiva (RCS) de óxidos de nitrógeno (NOx) en una corriente gaseosa.
- 20 34. Uso del material zeolítico con estructura AEI según la reivindicación 33, como catalizador para la RCS de NOx, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de un agente reductor, seleccionado entre amoníaco, urea, hidrocarburos, y combinaciones de los mismos.
- 25 35. Uso del material zeolítico con estructura AEI según la reivindicación 32, como catalizador en la conversión de metano en metanol.
36. Uso del material zeolítico con estructura AEI según las reivindicaciones 30 y 31, como catalizador en la oxidación selectiva de amoníaco a nitrógeno.



**FIGURA 1**



**FIGURA 2**



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201530513

②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.04.2015

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E,X	US 2015064088 A1 (GREEN ALEXANDER NICHOLAS MICHAEL et al.) 05/03/2015, todo el documento.	1-36
X	MOLINER, Manuel, et al. "Cu-SSZ-39, an active and hydrothermally stable catalyst for the selective catalytic reduction of NO x". Chemical Communications, 2012, vol. 48, nº 66, p. 8264-8266, todo el documento.	27-34,36
X	SONODA, Takushi, et al. Synthesis of high-silica AEI zeolites with enhanced thermal stability by hydrothermal conversion of FAU zeolites, and their activity in the selective catalytic reduction of NO x with NH 3. Journal of Materials Chemistry A,13-11-2014 [online], vol. 3, nº 2, p. 857-865.	27,32,33,36
X	WULFERS, M. J., et al. Conversion of methane to methanol on copper-containing small-pore zeolites and zeotypes. Chemical Communications, 04-02-2015 [online], vol. 51, nº 21, p. 4447-4450; resumen.	27-29,32,35
X	US 5958370 A (ZONES STACEY I et al.) 28/09/1999, columnas 3 - 6; reivindicaciones 9-40.	1-26
A	MOLINER, Manuel. Direct synthesis of functional zeolitic materials. ISRN Materials Science, 2012, vol. 2012.	

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  
19.07.2016

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J29/76** (2006.01)

**B01J29/80** (2006.01)

**B01D53/00** (2006.01)

**C01B39/48** (2006.01)

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

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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.07.2016

#### Declaración

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-26	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 27-36	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-36	<b>NO</b>

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

#### Base de la Opinión.-

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

#### Consideraciones:

**1. Documentos considerados.-**

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2015064088 A1 (GREEN ALEXANDER NICHOLAS MICHAEL et al.)	05.03.2015
D02	MOLINER, Manuel, et al. Chemical Communications, vol. 48, nº 66, p. 8264-8266.	2012
D03	SONODA, Takushi, et al. Journal of Materials Chemistry A, vol. 3, nº 2, p. 857-865.	13-11-2014 [online]
D04	WULFERS, M. J., et al Chemical Communications, vol. 51, nº 21, p. 4447-4450.	04-02-2015 [online]
D05	US 5958370 A (ZONES STACEY I et al.)	28.09.1999

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

El objeto de la presente invención es un proceso para la síntesis de un material con estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato que contiene átomos de cobre, el material resultante de dicha síntesis y el uso del mismo como catalizador en procesos para la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno.

El documento D01, citado en el IET con la categoría "E", podría afectar a la patentabilidad de la solicitud si, posteriormente, dicho documento entrara en fase nacional en España, en cuyo caso se asimilaría a una solicitud de patente nacional en el sentido del art. 6.3 de la Ley 11/1986.

**NOVEDAD**

El documento D02 describe un material con estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato, en concreto, el material es Cu-SSZ-39. Así como divulga el uso del mismo para en procesos para la reducción catalítica selectiva (RCS) de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) en una corriente gaseosa (páginas 8265-8266)

El documento D03 describe un material con estructura zeolítica AEI en su forma silicoaluminato que contiene cobre y el uso de dicho material para la reducción catalítica selectiva (RCS) de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) en una corriente gaseosa.

En el documento D04 se estudia la conversión de metano en metanol sobre nuevas zeolitas de poro pequeño entre otras el material zeolítico Cu-SSZ-39 (resumen).

Así por tanto, se considera que las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 27-36 son conocidas de los documentos D02-D04. En consecuencia, carecen de novedad conforme establece el Artículo 6.1 de la L.P.

**ACTIVIDAD INVENTIVA**

Se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-26 no cumple con el requisito de actividad inventiva conforme establece el Artículo 8.1 de la L.P.

El documento D05, considerado el estado de la técnica más cercano al objeto de las reivindicaciones 1-26, divulga un método de síntesis de un material con estructura zeolítica AEI conteniendo átomos de cobre que comprende la preparación de una mezcla de reacción que contiene al menos una fuente de alúmina, al menos una fuente de sílice, un hidróxido alcalino y N,N- dietil- 2,6- dimetilpiperidinio (DEDMP) como ADEO estando la mezcla libre de iones fluoruro, el calentamiento y cristalización de la mezcla resultante y la recuperación del material cristalino obtenido.

La diferencia entre el documento D05 y el objeto técnico de las reivindicaciones 1-26 de la presente solicitud radica en al incorporación de un agente director de estructura adicional (ADEO) basado en cobre y una poliamina (Cu-TEPA).

El problema que subyace por lo tanto de las reivindicaciones 1-26 se puede considerar como la provisión de un método alternativo para la preparación del material zeolítico Cu-AEI.



La solución propuesta por las reivindicaciones 1-26 no puede considerarse que implique actividad inventiva, dado que no se demuestra ninguna ventaja técnica o un efecto inesperado que confiera actividad inventiva a la mera inclusión de un agente director de estructura adicional (Cu-TEPA).

En consecuencia, se considera que las reivindicaciones 1-26 no implican actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P.)