

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO	
RAD: 13-204047- -5	FECHA: 2014-09-18 18:32:27
DEP: 2020 DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES	EVE: 378 FASE NACIONAL INCLUIDO CAPITULO I
TRA: 11 PCT-PATENTE DE INVENCION CAPITULOS I Y II	FOLIOS: 16
ACT: 519 PRESENTACION	

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C.,

Abogado(a)/Señor(a)
SILVANA MARIA LOPEZ DIAZ

Asunto: Radicación: 13-204047- -5
Trámite: 11
Evento: 378
Actuación: 519
Oficio: 11929
Folios: 16

Patente de Invención	X			Patente de Modelo de Utilidad	
Vía Nacional					
Vía PCT (Fase Nacional)	X	Capítulo I	X	Capítulo II	
No. Solicitud Internacional	PCT/US2012/024727				
Fecha de Presentación Internacional	10/02/2012				

Como resultado del Examen de Fondo realizado, con fundamento en el Artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción:	Radicado No. 13-204047-00000-0000	28/Agosto/2013
Reivindicaciones:	Radicado No. 13-204047-00000-0000	28/Agosto/2013
Dibujos:	Radicado No. 13-204047-00000-0000	28/Agosto/2013
Prioridad:	US 61 441 893	11/Febrero/2011

2. Análisis de la Prioridad

Se acepta la reivindicación de prioridad porque esta solicitud fue presentada dentro del plazo establecido (Art. 9 D 486) y su contenido técnico corresponde con el de la prioridad reivindicada.

3. Objeto de la invención

De acuerdo con lo establecido en el numeral 1.2.2.2 del capítulo primero del Título 10 de la Circular Única para efectos del examen de patentabilidad, se tendrá en cuenta la tasa pagada por el solicitante al momento de comenzar el examen para las reivindicaciones adicionales; esto es que cuando la solicitud contenga más de diez (10) reivindicaciones y no se haya pagado la tasa complementaria, sólo se estudiarán las cubiertas por la tasa pagada. En el presente caso se tiene en cuenta la totalidad del capítulo reivindicatorio.

Título de la solicitud: “Silicato de zirconio microporoso para el tratamiento de la hipercalcemia”.

El problema planteado en esta solicitud consiste en la necesidad de suministrar nuevos tamices moleculares de silicato de zirconio para solucionar el problema asociado con los tratamientos existentes de hipercalcemia, y nuevos métodos de tratamiento de la hipercalcemia utilizando estas composiciones nuevas.

Para resolver este problema técnico la solicitud en estudio proporciona una composición de intercambio de cationes, caracterizada porque comprende un silicato de zirconio de la fórmula (I):

$ApMxZr_{1-x}Si_nGe_yOm$ (I)

Donde:

A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio, un ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de hidronio o mezclas de los mismos,

M es al menos un metal del marco, en donde el metal del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), praseodonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos,

“p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20,

“x” tiene un valor entre 0 y menos que 1,

“n” tiene un valor de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 12,

“y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 12,

“m” tiene un valor de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 36 y $1 \leq n+y \leq 12$,

En donde la composición presenta una mediana del tamaño de partícula mayor que 3 micrones y menos que un 7% de las partículas en la composición tiene un diámetro menor que 3 micrones, y la composición tiene un contenido de sodio menor al 12% en peso.

El objeto de la presente solicitud se relaciona con la clasificación internacional de patentes (CIP): C01B 39/06

4. Excepción a la Patentabilidad (Art 20 D 486 literal (d))

El objeto de las reivindicaciones 21 – 33 no es patentable de acuerdo con el Art citado.

5. De la Solicitud de Patente

Reivindicaciones (Art 30 D 486, Art 22 PCT)

El término: “aproximadamente en las reivindicaciones 1, 10, 25-27 y 29-31 es impreciso, por lo cual no permite distinguir la invención del estado de la técnica. Se sugiere sustituirlo por un término preciso o un rango concreto.

Las reivindicaciones 9 y 13 no son concisas, ni se encuentran soportadas en la descripción. Las reivindicaciones 9 y 13 no son concisas porque se refieren a valores de intensidad indefinidos, por lo cual se sugiere al solicitante establecer claramente un rango de valores de intensidad, que permitan determinar sin ambigüedades el alcance de la solicitud. Por otro lado, se sugiere caracterizar la composición con 20 picos del diagrama de difracción de rayos X, con el fin de poder diferenciarla claramente de las del estado de la técnica. Adicionalmente, el rango de valores posibles para cada pico no se encuentra soportado en la descripción, ya que la descripción señala que la variación puede ser ± 0.4 en cada valor 2θ y las reivindicaciones se refieren a rangos de ± 0.8 en espacios interplanares, lo cual en valores de ángulos 2θ se refiere a un intervalo demasiado amplio.

Las reivindicaciones 10, 11 y 14-16 caracterizan la composición de intercambio de cationes por un resultado a alcanzar estableciendo que dicha composición presenta

una capacidad de intercambio de cationes mayor de 3,5 meq/g o de entre 3,7 y 4,7 meq/g. Dicha característica no define la composición porque la invención no queda definida por el resultado a alcanzar, puesto que la reivindicación incluiría no solo la solución propuesta por el solicitante, sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a ese resultado. Se sugiere reemplazarlo por las características esenciales, estructurales o funcionales, que contribuyen a la obtención de ese efecto.

Las reivindicaciones 21-33 se refieren a un método de tratamiento, lo cual corresponde a materia no patentable de acuerdo al Art. 20, literal d de la Decisión 486 del 2000.

El método de la reivindicación 34 no es claro, ni conciso, porque se refiere a un método para la elaboración de la composición de la reivindicación 1 y señala que se realiza una mezcla de silicato de sodio y acetato de zirconio, sin establecer las condiciones de reacción y estableciendo características de resultado a alcanzar al señalar que la presencia de la estructura tipo deflector aumenta la pureza cristalina y la capacidad de intercambio de potasio de la composición resultante. Se sugiere caracterizar el método de obtención únicamente por sus etapas y estableciendo claramente las condiciones de reacción, de tal forma que sea reproducible por la persona normalmente versada en la materia.

La reivindicación 36 no es clara porque señala que la composición es sometida a un paso de selección para producir la distribución de tamaño de partícula deseada. Se sugiere establecer claramente cuáles son los pasos de selección preferidos de acuerdo a lo soportado en la descripción.

Las reivindicaciones 37 y 38 son reivindicaciones de producto, y sólo pueden ser definidas en términos de su proceso de fabricación si: el producto es nuevo e inventivo y no se puede definir por sus características estructurales ya que como se demostrará más adelante, el producto no es nuevo y no presenta nivel inventivo. Se sugiere definirlo por sus características esenciales, estructurales o funcionales. Adicionalmente, la reivindicación 37 no es concisa porque señala que la composición tiene una capacidad de intercambio de potasio mayor que 3,7 meq/g, sin establecer un límite o rango de posibilidades. Adicionalmente, la capacidad de intercambio de potasio es un resultado a alcanzar, por lo cual estaría cubriendo cualquier alternativa futura que presente una capacidad de intercambio mayor de 3,7 meq/g. Se sugiere eliminar del capítulo reivindicatorio cualquier referencia a resultados a alcanzar.

La reivindicación 41 caracteriza una composición de silicato de zirconio microporoso por el reactor en el cual se elabora y por parámetros tales como que tiene una capacidad de intercambio de potasio en el rango de 3,7 y 4,0 meq/g. Se recuerda al solicitante que la composición debe ser caracterizada por sus elementos estructurales.

Las reivindicaciones 42-44 no son claras, ni concisas, porque no mencionan las condiciones de reacción, lo cual no permite delimitar la invención. Adicionalmente, las mencionadas reivindicaciones mencionan el resultado a alcanzar el cual es que el silicato de zirconio obtenido tiene una capacidad de intercambio de potasio mayor de 2,5 meq/gr y 3,7 meq/gr, sin limitar la capacidad de intercambio iónico a los valores soportados en la descripción. Se sugiere eliminar cualquier referencia a un resultado a alcanzar ya que la reivindicación debe dirigirse a las etapas del método de elaboración de tal modo que se pueda reproducir y no a las características del producto obtenido.

Las reivindicaciones 45 y 46 no son concisas, ya que un compuesto o composición no puede ser caracterizado únicamente porque su espectro IR no presente absorción en una región determinada o porque su DRX no presenta picos significativos a ciertos valores de ángulos 2θ , ya que muchos compuestos o composiciones pueden presentar esta misma características. Se sugiere caracterizar la composición por medio de varios métodos analíticos, haciendo referencia a los picos o absorciones que efectivamente presenta, de tal forma que se pueda determinar claramente el alcance de la invención.

6. Unidad de invención (Art 25 D 486)

La Solicitud no cumple con el requisito de unidad de Invención porque se refiere a 2, Grupos Inventivos.

Los Grupos Inventivos están definidos por las siguientes características **esenciales**:

- 1° Composición de intercambio de cationes y su método de preparación (reivindicaciones 1 - 38)
- 2° Reactor (reivindicaciones 39 – 44)

No se encuentra concepto común entre los grupos inventivos 1 y 2, ya que a pesar que el reactor reclamado podría ser usado para la obtención de la composición de intercambio catiónico de la reivindicación 1, también puede ser usado en otros procesos, y adicionalmente, la mencionada composición carece de novedad de acuerdo a lo divulgado en el documento D1 (Chemical Engineering and Processing 47 (2008) 1139–1149).

Se sugiere presentar las solicitudes divisionales que considere necesarias, ó limitar la solicitud inicial a una sola invención, eliminando de ella las otras invenciones.

Se procede a estudiar el primer grupo inventivo:

7. Determinación del estado de la técnica

El estado de la técnica se determinó con base en la fecha de presentación de la solicitud de prioridad: Febrero 11 de 2011 y se encontraron los siguientes documentos que anticipan el objeto de esta solicitud:

Item	Documento	Título	Fecha de Publicación*
D1	Chemical Engineering and Processing 47 (2008) 1139–1149	Reconstruction of umbite framework variants by atomistic simulations using XRD and sorption data	7/Julio/2008
D2	US6579460	Process and composition for removing toxins from bodily fluids	17/Junio/2003
D3	US5891417	Zirconium silicate and zirconium germanate molecular sieves and process using the same	06/Abril/1999

D1 divulga (Resumen e introducción) silicatos microporosos metálicos, y señala que durante los últimos años ha habido un creciente interés en la síntesis de titanosilicatos y otros óxidos de estructura mixta octahedral-tetrahedral y que entre los frutos de los esfuerzos investigativos está en descubrimiento de las condiciones apropiadas para la síntesis de cristales teniendo la estructura del mineral umbita ($K_2(Zr_{0.8}Ti_{0.2})Si_3O_9 \cdot H_2O$). Además establece que también fue posible la síntesis de diferentes materiales isoestructurales de umbita como, $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$, $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$, $K_2SnSi_3O_9 \cdot H_2O$, $K_2ZrGe_3O_9 \cdot H_2O$. Se sintetizó $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$, el cual consistió en haces de cristales de 5-20µm (Pág. 1140, Col. de la derecha, 2.1.1; Pág. 1142, Col. de la derecha, 4.1, Fig. 2).

D2 http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=6579460B1&KC=B1&FT=D&ND=3&date=20030617&DB=worldwide.espacenet.com&locale=en_EP

Divulga una composición para remover contaminantes de un fluido como la sangre. La composición comprende una mezcla de una composición microporosa de intercambio catiónico, donde la composición de intercambio catiónico consiste de metalato de zirconio, metalato de titanio y sus mezclas, donde los metalatos tienen la forma empírica en una base anhidra de: $ApMxZr_{1-x}Si_nGe_yOm$ (I) donde: A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio, un ion de calcio, un ion de magnesio,

un ion de hidronio o mezclas de los mismos, M es al menos un metal del marco, en donde el metal del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), prasedonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos, “p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20, “x” tiene un valor entre 0 y menos que 1, “n” tiene un valor de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 12, “y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 12, “m” tiene un valor de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 36, y $1 \leq n+y \leq 12$ (Col. 2 y 3, resumen de la invención). La anterioridad establece que los metalatos de zirconio son preparados mediante cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada por combinación de una fuente de zirconio, sílice y/o germanio, opcionalmente uno o más metales M, al menos un metal alcalino y agua. El metal alcalino actúa como un agente plantilla. Cualquier compuesto de zirconio, el cual pueda ser hidrolizado a óxido de zirconio o hidróxido de zirconio puede usarse (Col. 4, líns. 25-31). La anterioridad describe una composición cuyas partículas presentan un diámetro entre 20 y 50 micrómetros (Ej 2).

D3 http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=5891417A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19990406&DB=worldwide.espacenet.com&locale=en_EP

Divulga una composición de silicatos de zirconio que presentan la fórmula empírica $ApMxZr_{1-x}Sin-yGeyOm$ (I) donde: A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio o mezclas de los mismos, M es al menos un metal del marco, en donde el metal del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), prasedonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos, “p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 6, “x” tiene un valor entre más 0 y menos que 1, “n” tiene un valor de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 4, “y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 4, “m” tiene un valor de entre aproximadamente 7 y aproximadamente 12 y n-y es mayor que 1 (Col. 4, lín. 25 - 40).

La anterioridad establece que los silicatos de zirconio son preparados mediante cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada por combinación de una fuente de zirconio, sílice y/o germanio, opcionalmente uno o más metales M, al menos un metal alcalino y agua. El metal alcalino actúa como un agente plantilla. Cualquier compuesto de zirconio, el cual pueda ser hidrolizado a óxido de zirconio o hidróxido de zirconio puede usarse (Col. 4, líns. 53-67). La anterioridad describe un método de preparación de cristales de $Na_{2.19}ZrSi_{3.01}O_{9.11.2.17}H_2O$ (UZSi-9) y establece que los cristales obtenidos están libres de cualquier impureza cristalina (Col. 11 y 12, Ej. 6).

8. Examen de Patentabilidad (Art 14 D486)

Novedad (Art 16 D486)

La reivindicación 1 consiste en una composición de intercambio de cationes, caracterizada porque comprende un silicato de zirconio de la fórmula (I):

$ApMxZr_{1-x}SinGeyOm$ (I)

Donde:

A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio, un ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de hidronio o mezclas de los mismos,

M es al menos un metal del marco, en donde el metal del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), prasedonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos,

“p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20,

“x” tiene un valor entre 0 y menos que 1,

“n” tiene un valor de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 12,

“y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 12,

“m” tiene un valor de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 36 y $1 \leq n+y \leq 12$,

En donde la composición presenta una mediana del tamaño de partícula mayor que 3 micrones y menos que un 7% de las partículas en la composición tiene un diámetro menor que 3 micrones, y la composición tiene un contenido de sodio menor al 12% en

peso.

Comparación de las características técnicas **esenciales**, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D1
Una composición de intercambio de cationes, caracterizada porque comprende un silicato de zirconio de la fórmula (I): $ApMxZr_{1-x}Si_nGe_yOm$ (I) donde: A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio, un ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de hidronio o mezclas de los mismos M es al menos un metal del marco, en donde el metal del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), praseodimio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos, "p" tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20, "x" tiene un valor entre 0 y menos que 1, "n" tiene un valor de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 12, "y" tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 12, "m" tiene un valor de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 36, y $1 \leq n+y \leq 12$	Una composición de intercambio de cationes, caracterizada porque comprende un silicato de zirconio de la fórmula $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ (Pág. 1140, Col. de la derecha, 2.1.1).
En donde la composición presenta una mediana del tamaño de partícula mayor que 3 micrones y menos que un 7% de las partículas en la composición tiene un diámetro menor que 3 micrones	Cristales de 5-20µm (Pág. 1142, Col. de la derecha, 4.1, Fig. 2).
La composición tiene un contenido de sodio menor al 12% en peso.	La composición tiene un contenido de sodio de 0% en peso (Pág. 1140, Col. de la derecha, 2.1.1).

Las características **esenciales** de la composición de la reivindicación 1 habían sido divulgadas previamente en el documento D1, el cual divulga (Resumen e introducción) silicatos microporosos metálicos, y señala que durante los últimos años ha habido un creciente interés en la síntesis de titanosilicatos y otros óxidos de estructura mixta octahedral-tetraedral y que entre los frutos de los esfuerzos investigativos está el descubrimiento de las condiciones apropiadas para la síntesis de cristales teniendo la estructura del mineral umbita ($K_2(Zr_{0.8}Ti_{0.2})Si_3O_9 \cdot H_2O$). Además establece que también fue posible la síntesis de diferentes materiales isoestructurales de umbita como, $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$, $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$, $K_2SnSi_3O_9 \cdot H_2O$, $K_2ZrGe_3O_9 \cdot H_2O$. Se sintetizó $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$, el cual consistió en haces de cristales de 5-20µm (Pág. 1140, Col. de la derecha, 2.1.1; Pág. 1142, Col. de la derecha, 4.1, Fig. 2). El documento D1 también presenta el patrón de difracción de rayos X de la composición $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ el cual presenta picos en los rangos reclamados en la presente solicitud (Pág. 1142, Col. de la derecha, Fig. 1).

En consecuencia, la reivindicación 1 carece de novedad, según lo divulgado en el documento D1.

Las reivindicaciones dependientes 2 – 9 no mencionan alguna característica que haga nueva a la composición de la reivindicación 1, por lo cual se considera que no son nuevas.

La reivindicación 10 consiste en una composición de intercambio de cationes, caracterizada porque comprende un silicato de zirconio de la fórmula (I):

$ApMxZr_{1-x}SinGeyOm$ (I)

Donde:

A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio, un ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de hidronio o mezclas de los mismos,

M es al menos un metal del marco, en donde el metal del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), prasedonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos,

“p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20,

“x” tiene un valor entre 0 y menos que 1,

“n” tiene un valor de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 12,

“y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 12,

“m” tiene un valor de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 36 y $1 \leq n+y \leq 12$, en donde la composición presenta una capacidad de intercambio de cationes mayor de 3.5meq/g.

La referencia a la capacidad de intercambio de cationes no será tomada en cuenta en el examen de patentabilidad por tratarse de un resultado a alcanzar y no una característica estructural de la composición.

Comparación de las características técnicas **esenciales**, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D1
Una composición de intercambio de cationes, caracterizada porque comprende un silicato de zirconio de la fórmula (I): $ApMxZr_{1-x}SinGeyOm$ (I) donde:	Una composición de intercambio de cationes, caracterizada porque comprende un silicato de zirconio de la fórmula $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ (Pág. 1140, Col. de la derecha, 2.1.1).
A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio, un ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de hidronio o mezclas de los mismos	
M es al menos un metal del marco, en donde el metal del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), prasedonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos,	
“p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20,	
“x” tiene un valor entre 0 y menos que 1,	
“n” tiene un valor de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 12,	
“y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 12,	
“m” tiene un valor de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 36, y $1 \leq n+y \leq 12$	

Las características **esenciales** de la composición de la reivindicación 10 habían sido divulgadas previamente en el documento D1, el cual divulga (Resumen e introducción) silicatos microporosos metálicos, y señala que durante los últimos años ha habido un

creciente interés en la síntesis de titanosilicatos y otros óxidos de estructura mixta octahedral-tetrahedral y que entre los frutos de los esfuerzos investigativos está el descubrimiento de las condiciones apropiadas para la síntesis de cristales teniendo la estructura del mineral umbita ($K_2(Zr_{0.8}Ti_{0.2})Si_3O_9 \cdot H_2O$). Además establece que también fue posible la síntesis de diferentes materiales isoestructurales de umbita como, $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$, $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$, $K_2SnSi_3O_9 \cdot H_2O$, $K_2ZrGe_3O_9 \cdot H_2O$. Se sintetizó $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$, el cual consistió en haces de cristales de 5-20µm (Pág. 1140, Col. de la derecha, 2.1.1; Pág. 1142, Col. de la derecha, 4.1, Fig. 2). El documento D1 también presenta el patrón de difracción de rayos X de la composición $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ el cual presenta picos en los rangos reclamados en la presente solicitud (Pág. 1142, Col. de la derecha, Fig. 1). La composición de $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ es capaz de adsorber (40.7 mg/g) de NH_3 (Pág. 1143, Col. de la derecha, segundo párr.).

En consecuencia, la reivindicación 10 carece de novedad, según lo divulgado en el documento D1.

Las reivindicaciones dependientes 11 – 17, 45 y 46 no mencionan alguna característica que haga nueva a la composición de la reivindicación 10, por lo cual se considera que no son nuevas.

Nivel Inventivo (Art18 D486)

La reivindicación 1 consiste en una composición de intercambio de cationes, caracterizada porque comprende un silicato de zirconio de la fórmula (I): $ApMxZr_{1-x}SinGeyOm$ (I)

Donde:

A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio, un ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de hidronio o mezclas de los mismos,

M es al menos un metal del marco, en donde el metal del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), prasedonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos,

“p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20,

“x” tiene un valor entre 0 y menos que 1,

“n” tiene un valor de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 12,

“y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 12,

“m” tiene un valor de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 36 y $1 \leq n+y \leq 12$,

En donde la composición presenta una mediana del tamaño de partícula mayor que 3 micrones y menos que un 7% de las partículas en la composición tiene un diámetro menor que 3 micrones, y la composición tiene un contenido de sodio menor al 12% en peso.

Comparación de las características técnicas **esenciales**, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D1	D2	D3
Una composición de intercambio de cationes, caracterizada porque comprende un silicato de zirconio de la fórmula (I): $ApMxZr_{1-x}SinGeyOm$ (I) donde:	Una composición de intercambio de cationes, caracterizada porque comprende un silicato de zirconio de la fórmula $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ (Pág. 1140, Col. de la derecha, 2.1.1).	Una composición de intercambio de cationes, caracterizada porque comprende un silicato de zirconio de la fórmula (I): $ApMxZr_{1-x}SinGeyOm$ (I) donde (Col. 2 y 3, resumen de la invención):	Una composición de intercambio de cationes, caracterizada porque comprende un silicato de zirconio de la fórmula (I): $ApMxZr_{1-x}Sin-yGeyOm$ (I) donde (Col. 4, lín. 25 - 40):
A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio, un ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de hidronio o mezclas de los mismos		A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio, un ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de hidronio o mezclas de los mismos (Col. 2 y 3, resumen de la invención)	A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio o mezclas de los mismos (Col. 4, lín. 25 - 40),
M es al menos un metal del marco, en donde el metal del marco es		M es al menos un metal del marco, en donde el metal	M es al menos un metal del marco, en donde el metal

Características esenciales	D1	D2	D3
hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), prasedonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos,		del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), prasedonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos (Col. 2 y 3, resumen de la invención),	del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), prasedonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos (Col. 4, lín. 25 - 40),
“p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20,		“p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 (Col. 2 y 3, resumen de la invención),	“p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 6 (Col. 4, lín. 25 - 40)
“x” tiene un valor entre 0 y menos que 1,		“x” tiene un valor entre 0 y menos que 1 (Col. 2 y 3, resumen de la invención),	“x” tiene un valor entre más 0 y menos que 1 (Col. 4, lín. 25 - 40),
“n” tiene un valor de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 12,		“n” tiene un valor de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 12 (Col. 2 y 3, resumen de la invención),	“n” tiene un valor de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 4 (Col. 4, lín. 25 - 40),
“y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 12,		“y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 12 (Col. 2 y 3, resumen de la invención),	“y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 4 (Col. 4, lín. 25 - 40),
“m” tiene un valor de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 36, y		“m” tiene un valor de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 36 (Col. 2 y 3, resumen de la invención), y	“m” tiene un valor de entre aproximadamente 7 y aproximadamente 12 (Col. 4, lín. 25 - 40),
$1 \leq n+y \leq 12$		$1 \leq n+y \leq 12$ (Col. 2 y 3, resumen de la invención)	No lo menciona, pero señala que n-y es mayor que 1 (Col. 4, lín. 25 - 40),
En donde la composición presenta una mediana del tamaño de partícula mayor que 3 micrones y menos que un 7% de las partículas en la composición tiene un diámetro menor que 3 micrones	Cristales de 5-20µm (Pág. 1142, Col. de la derecha, 4.1, Fig. 2).	En donde la composición presenta partículas de diámetro entre 20 y 50 micrómetros (Ej. 2)	No lo menciona
La composición tiene un contenido de sodio menor al 12% en peso.	La composición tiene un contenido de sodio de 0% en peso (Pág. 1140, Col. de la derecha, 2.1.1).	La composición tiene un contenido de sodio de 13.3% en peso (Col. 9, Ej. 1).	La composición tiene un contenido de sodio de 0% (Ej. 1).

Los documentos D1 y D2 se consideran el estado de la técnica cercano a la invención definida en la reivindicación 1 porque:

El documento D2 divulga una composición para remover contaminantes de un fluido como la sangre. La composición comprende una mezcla de una composición microporosa de intercambio catiónico, donde la composición de intercambio catiónico consiste de metalato de zirconio, metalato de titanio y sus mezclas, donde los metalatos tienen la forma empírica en una base anhidra de: $ApMxZr1-xSinGeyOm$ (I) donde: A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio, un ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de hidronio o mezclas de los mismos, M es al menos un metal del marco, en donde el metal del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), prasedonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos, “p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20, “x” tiene un valor entre 0 y menos que 1, “n” tiene un valor de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 12, “y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 12, “m” tiene un valor de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 36, y $1 \leq n+y \leq 12$ (Col. 2 y 3, resumen de la invención). La anterioridad establece que los metalatos de zirconio son preparados mediante cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada por combinación de una fuente de zirconio, sílice y/o germanio, opcionalmente uno o más metales M, al menos un metal alcalino y agua. El metal alcalino actúa como un agente plantilla. Cualquier compuesto de zirconio, el cual pueda ser hidrolizado a óxido

de zirconio o hidróxido de zirconio puede usarse (Col. 4, líns. 25-31). La anterioridad describe una composición cuyas partículas presentan un diámetro entre 20 y 50 micrómetros (Ej 2).

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y la composición del documento D2 consiste en que el documento D2 no presenta ejemplos específicos donde el contenido de sodio en la composición sea menor al 12%.

El efecto que logra el incluir esta característica según lo establecido en la descripción es que se evitan algunas desventajas de la forma de sodio relacionadas con los cambios de pH en el cuerpo del paciente y mitigar el edema resultante de los niveles excesivos de sodio.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: “cómo modificar la composición conocida en el documento D2 para obtener una composición con un contenido de sodio menor al 12% y de este modo evitar las desventajas relacionadas con los cambios de pH en el cuerpo del paciente”.

Sin embargo, el mismo documento D2 enseña que cuando se sintetiza la composición microporosa, ésta contendrá algo del metal alcalino en los poros y que dichos cationes del metal alcalino que se encuentran en los poros son intercambiables con otro catión secundario. Adicionalmente, la anterioridad establece que el método usado para intercambiar un catión por otro es bien conocido en el arte y envuelve contactar la composición microporosa con una solución conteniendo el catión deseado (un exceso molar) en condiciones de intercambio (Col. 5, líns. 31 – 50).

Por otro lado, el documento D1 divulga (resumen e introducción) silicatos microporosos metálicos, y señala que durante los últimos años ha habido un creciente interés en la síntesis de titanosilicatos y otros óxidos de estructura mixta octahedral-tetrahedral y que entre los frutos de los esfuerzos investigativos está el descubrimiento de las condiciones apropiadas para la síntesis de cristales teniendo la estructura del mineral umbita ($K_2(Zr_{0.8}Ti_{0.2})Si_3O_9 \cdot H_2O$). Además establece que también fue posible la síntesis de diferentes materiales isoestructurales de umbita como, $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$, $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$, $K_2SnSi_3O_9 \cdot H_2O$, $K_2ZrGe_3O_9 \cdot H_2O$. Se sintetizó $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$, el cual consistió en haces de cristales de 5-20 μm (Pág. 1140, Col. de la derecha, 2.1.1; Pág. 1142, Col. de la derecha, 4.1, Fig. 2). El documento D1 también presenta el patrón de difracción de rayos X de la composición $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ el cual presenta picos en los rangos reclamados en la presente solicitud (Pág. 1142, Col. de la derecha, Fig. 1). La composición de $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ es capaz de adsorber (40.7 mg/g) de NH_3 (Pág. 1143, Col. de la derecha, segundo párr.).

En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, que desea obtener una composición de silicato de zirconio microporoso con un bajo porcentaje de sodio, se vería motivada por lo divulgado en los documentos D1 y D2 los cuales enseñan que se pueden intercambiar los cationes sodio presentes en los poros por otro catión secundario (documento D1, Col. 5, líns. 31 – 50) o se pueden obtener composiciones sin el catión sodio evitando el uso de hidróxido de sodio durante el procedimiento de obtención de la composición (Pág. 1140, Col. de la derecha, 2.1.1) por lo cual la persona normalmente versada en la materia aplicaría alguno de dichos métodos revelados en los documentos D1 y D2 para llegar así al objeto de la reivindicación 1 de la solicitud. Por lo cual se considera obvia.

Los documentos D1 y D3 se consideran el estado de la técnica cercano a la invención definida en la reivindicación 1 porque:

El documento D3 divulga una composición de silicatos de zirconio que presentan la fórmula empírica $ApMxZr_{1-x}Sin-yGeyOm$ (I) donde: A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio o mezclas de los mismos, M es al menos un metal del marco, en donde el metal del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+),

cerio (4+), germanio (4+), praseodonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos, “p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 6, “x” tiene un valor entre más 0 y menos que 1, “n” tiene un valor de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 4, “y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 4, “m” tiene un valor de entre aproximadamente 7 y aproximadamente 12 y n-y es mayor que 1 (Col. 4, lín. 25 - 40).

La anterioridad establece que los silicatos de zirconio son preparados mediante cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada por combinación de una fuente de zirconio, sílice y/o germanio, opcionalmente uno o más metales M, al menos un metal alcalino y agua. El metal alcalino actúa como un agente plantilla. Cualquier compuesto de zirconio, el cual pueda ser hidrolizado a óxido de zirconio o hidróxido de zirconio puede usarse (Col. 4, líns. 53-67). La anterioridad describe un método de preparación de cristales de $\text{Na}_{2.19}\text{ZrSi}_{3.01}\text{O}_{9.11} \cdot 2.17\text{H}_2\text{O}$ (UZSi-9) y establece que los cristales obtenidos están libres de cualquier impureza cristalina (Col. 11 y 12, Ej. 6).

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y la composición del documento D3 consiste en que el documento D3 establece cual es el rango de tamaño de partícula de los cristales obtenidos.

El efecto que logra el incluir esta característica según lo establecido en la descripción es que se evita que las partículas pequeñas menores de 3 micrones de diámetro, sean absorbidas en el torrente sanguíneo de un paciente dando como resultado efectos indeseables, tales como la acumulación de partículas en el tracto urinario del paciente, y particularmente en los riñones del paciente.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: “cómo modificar la composición conocida en el documento D2 para obtener una composición donde se evite que las partículas pequeñas sean absorbidas en el torrente sanguíneo de un paciente”.

Sin embargo, el hecho de que el documento D3 no establezca cual es el diámetro de las partículas obtenidas no significa que éste sea menor a 3 micrones.

Por otro lado, el documento D1 divulga (resumen e introducción) silicatos microporosos metálicos, y señala que durante los últimos años ha habido un creciente interés en la síntesis de titanosilicatos y otros óxidos de estructura mixta octahedral-tetrahedral y que entre los frutos de los esfuerzos investigativos está el descubrimiento de las condiciones apropiadas para la síntesis de cristales teniendo la estructura del mineral umbita ($\text{K}_2(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Además establece que también fue posible la síntesis de diferentes materiales isoestructurales de umbita como, $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SnSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{ZrGe}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se sintetizó $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, el cual consistió en haces de cristales de 5-20 μm (Pág. 1140, Col. de la derecha, 2.1.1; Pág. 1142, Col. de la derecha, 4.1, Fig. 2). El documento D1 también presenta el patrón de difracción de rayos X de la composición $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ el cual presenta picos en los rangos reclamados en la presente solicitud (Pág. 1142, Col. de la derecha, Fig. 1). La composición de $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es capaz de adsorber (40.7 mg/g) de NH_3 (Pág. 1143, Col. de la derecha, segundo párr.).

En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, que desea obtener una composición de silicato de zirconio microporoso con un tamaño de partícula pequeño usaría los métodos de obtención revelados en el documento D1 con el fin de obtener partículas de un tamaño entre 5-20 μm y llegar así al objeto de la reivindicación 1 de la solicitud. Por lo cual se considera obvia.

Conclusión:

La reivindicación 1 no cumple el requisito de novedad (Art. 16), y tampoco cumple con el requisito de nivel inventivo (Art. 18).

La reivindicación 34 consiste en un método de elaboración de la composición de la reivindicación 1, caracterizado porque comprende:

Proveer una mezcla de reacción que comprende silicato de sodio y acetato de zirconio en un reactor:

Agitar la mezcla de reacción con un agitador en la presencia de una o más estructuras tipo deflector; y

Obtener la composición de intercambio de cationes del reactor, en donde la presencia de la estructura tipo deflector aumenta la pureza cristalina y la capacidad de intercambio de potasio de la composición resultante.

Comparación de las características técnicas **esenciales**, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D1	D2	D3
Un método de elaboración de la composición de la reivindicación 1 caracterizado porque comprende:	Un método de elaboración de una composición de intercambio de cationes caracterizado porque comprende:	Un método de elaboración de una composición de intercambio de cationes caracterizado porque comprende:	Un método de elaboración de una composición de intercambio de cationes caracterizado porque comprende:
Proveer una mezcla de reacción que comprende silicato de sodio y acetato de zirconio en un reactor	Proveer una mezcla de reacción que comprende silicato de sodio y zirconil cloruro (ZrOCl ₂ .8H ₂ O) (Pág. 1440, 2.1.1)	Proveer una mezcla de reacción que comprende silicato de sodio y acetato de zirconio en un reactor (Col. 9, Ej. 1).	Proveer una mezcla de reacción que comprende silicato de sodio y zirconil cloruro (ZrOCl ₂ .8H ₂ O) (Col. 11 y 12, ej. 6).
Agitar la mezcla de reacción con un agitador en la presencia de una o más estructuras tipo deflector, y	No lo menciona	Se agita durante 15 minutos y el gel resultante se transfiere a un reactor de acero inoxidable y agitado por 72 horas a 200°C (Col. 9, Ej. 1).	El gel resultante fue homogenizado en una licuadora por 3 minutos y transferido a un reactor Teflon forrado Parr y reaccionando a 200°C por 3, días (Col. 11 y 12, ej. 6).
Obtener la composición de intercambio de cationes del reactor	Obtener la composición de intercambio de cationes	Obtener la composición de intercambio de cationes del reactor (Col. 9, Ej. 1).	Obtener la composición de intercambio de cationes (Col. 11 y 12, ej. 6).

Los documentos D2 y D3 se consideran el estado de la técnica cercano a la invención definida en la reivindicación 1 porque:

El documento D2 divulga una composición para remover contaminantes de un fluido como la sangre. La composición comprende una mezcla de una composición microporosa de intercambio catiónico, donde la composición de intercambio catiónico consiste de metalato de zirconio, metalato de titanio y sus mezclas, donde los metalatos tienen la forma empírica en una base anhidra de: ApMxZr1-xSinGeyOm (I) donde: A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio, un ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de hidronio o mezclas de los mismos, M es al menos un metal del marco, en donde el metal del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), prasedonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos, “p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20, “x” tiene un valor entre 0 y menos que 1, “n” tiene un valor de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 12, “y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 12, “m” tiene un valor de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 36, y 1≤n+y ≤12 (Col. 2 y 3, resumen de la invención). La anterioridad establece que los metalatos de zirconio son preparados mediante cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada por combinación de una fuente de zirconio, sílice y/o germanio, opcionalmente uno o más metales M, al menos un metal alcalino y agua. El metal alcalino actúa como un agente plantilla. Cualquier compuesto de zirconio, el cual pueda ser hidrolizado a óxido de zirconio o hidróxido de irconio puede usarse (Col. 4, líns. 25-31). La anterioridad describe de forma específica en sus ejemplos, un método para la obtención de Na_{2.15}ZrSi_{3.45}O_{9.97}.2.68H₂O en el cual se prepara una solución por mezcla de silicato de sodio, hidróxido de sodio y agua, después de varios minutos de agitación vigorosa se agrega una solución de acetato de zirconio, se agita por 15 minutos adicionales y el gel resultante se transfiere a un reactor de acero inoxidable y agitado por 72 horas a 200°C. El reactor se enfrió a temperatura ambiente y la mezcla fue filtrada a vacío para

aislar los sólidos que fueron lavados con agua desionizada y secados al aire (Col. 9, Ej. 1). Las partículas de la composición presentan un diámetro entre 20 y 50 micrómetros (Col. 9, Ej 2).

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 34 y la composición del documento D2 consiste en que el documento D2 no especifica que el proceso de obtención de la composición de intercambio iónico, la mezcla de reacción se agite con un agitador en la presencia de una o más estructuras tipo deflector.

El efecto que logra el incluir esta característica según lo establecido en la descripción es que el producto obtenido presenta pureza cristalina y una capacidad de intercambio de potasio inesperadamente alta, sin utilizar ningún cristal de siembra.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: “cómo modificar el método de elaboración de la composición de intercambio iónico divulgado en el documento D2, para que el producto obtenido presente pureza cristalina y una capacidad de intercambio de potasio alta”.

Sin embargo, tras revisar los ejemplos 12 y 13 presentados en la descripción de la presente solicitud, se encuentra que en el proceso de elaboración de los cristales UZSi9 de los dos ejemplos no se usaron las mismas condiciones (concentración de NaOH, velocidad de agitación, temperaturas y tiempos de reacción, y cantidades de los reactivos), es decir lo único que varío no fue el hecho de que la mezcla de reacción se agitara con un agitador en la presencia de una o más estructuras tipo deflector y por consiguiente no es posible afirmar que la diferencia en las formas cristalinas obtenidas sea consecuencia del uso de un agitador en la presencia de una o más estructuras tipo deflector.

Por otro lado, el documento D3 establece que los silicatos de zirconio son preparados mediante cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada por combinación de una fuente de zirconio, sílice y/o germanio, opcionalmente uno o más metales M, al menos un metal alcalino y agua. El metal alcalino actúa como un agente plantilla. Cualquier compuesto de zirconio, el cual pueda ser hidrolizado a óxido de zirconio o hidróxido de zirconio puede usarse (Col. 4, líns. 53-67). La anterioridad describe un método de preparación de cristales de $\text{Na}_{2.19}\text{ZrSi}_{3.01}\text{O}_{9.11} \cdot 2.17\text{H}_2\text{O}$ (UZSi-9) el cual comprende proveer una mezcla de reacción que comprende silicato de sodio y zirconil cloruro ($\text{ZrOCl} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$) (Col. 11 y 12, ej. 6), el gel resultante fue homogenizado en una licuadora por 3 minutos y transferido a un reactor Teflon forrado Parr y reaccionando a 200°C por 3, días y establece que los cristales obtenidos están libres de cualquier impureza cristalina (Col. 11 y 12, Ej. 6).

En consecuencia, en vista de que no se encuentra en la solicitud información suficiente que permita determinar que el uso de un agitador en la presencia de una o más estructuras tipo deflector en el proceso de obtención de una composición de intercambio iónico genere alguna ventaja o efecto sorprendente, ya que el método reclamado es muy similar a los divulgados en los documentos D2 y D3 (en los cuales no se especifica el tipo de reactor y agitador usado), se considera que el método de obtención reclamado es una alternativa a los métodos ya conocidos en el estado de la técnica, por lo cual se considera obvio.

Los documentos D1 y D2 se consideran el estado de la técnica cercano a la invención definida en la reivindicación 34 porque:

El documento D2 divulga una composición para remover contaminantes de un fluido como la sangre. La composición comprende una mezcla de una composición microporosa de intercambio catiónico, donde la composición de intercambio catiónico consiste de metalato de zirconio, metalato de titanio y sus mezclas, donde los metalatos tienen la forma empírica en una base anhidra de: $\text{ApMxZr}_{1-x}\text{SinGeyOm}$ (I) donde: A es un ion potasio, un ion sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio, un ion de

calcio, un ion de magnesio, un ion de hidronio o mezclas de los mismos, M es al menos un metal del marco, en donde el metal del marco es hafnio (4+), estaño (4+), niobio (5+), titanio (4+), cerio (4+), germanio (4+), prasedonio (4+), terbio (4+) o mezclas de los mismos, “p” tiene un valor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20, “x” tiene un valor entre 0 y menos que 1, “n” tiene un valor de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 12, “y” tiene un valor de entre 0 y aproximadamente 12, “m” tiene un valor de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 36, y $1 \leq n+y \leq 12$ (Col. 2 y 3, resumen de la invención). La anterioridad establece que los metalatos de zirconio son preparados mediante cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción preparada por combinación de una fuente de zirconio, sílice y/o germanio, opcionalmente uno o más metales M, al menos un metal alcalino y agua. El metal alcalino actúa como un agente plantilla. Cualquier compuesto de zirconio, el cual pueda ser hidrolizado a óxido de zirconio o hidróxido de irconio puede usarse (Col. 4, líns. 25-31). La anterioridad describe de forma específica en sus ejemplos, un método para la obtención de $\text{Na}_{2.15}\text{ZrSi}_{3.45}\text{O}_{9.97} \cdot 2.68\text{H}_2\text{O}$ en el cual se prepara una solución por mezcla de silicato de sodio, hidróxido de sodio y agua, después de varios minutos de agitación vigorosa se agrega una solución de acetato de zirconio, se agita por 15 minutos adicionales y el gel resultante se transfiere a un reactor de acero inoxidable y agitado por 72 horas a 200°C. El reactor se enfrió a temperatura ambiente y la mezcla fue filtrada a vacío para aislar los sólidos que fueron lavados con agua desionizada y secados al aire (Col. 9, Ej. 1). Las partículas de la composición presentan un diámetro entre 20 y 50 micrómetros (Col. 9, Ej 2).

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 34 y la composición del documento D2 consiste en que el documento D2 no especifica que el proceso de obtención de la composición de intercambio iónico, la mezcla de reacción se agite con un agitador en la presencia de una o más estructuras tipo deflector.

El efecto que logra el incluir esta característica según lo establecido en la descripción es que el producto obtenido presenta pureza cristalina y una capacidad de intercambio de potasio inesperadamente alta, sin utilizar ningún cristal de siembra.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: “cómo modificar el método de elaboración de una composición de intercambio iónico divulgado en el documento D2 para que el producto obtenido presente pureza cristalina y una capacidad de intercambio de potasio alta”.

Sin embargo, tras revisar los ejemplos 12 y 13 presentados en la descripción de la presente solicitud, se encuentra que en el proceso de elaboración de los cristales UZSi_9 de los dos ejemplos no se usaron las mismas condiciones (concentración de NaOH, velocidad de agitación, temperaturas y tiempos de reacción, y cantidades de los reactivos), es decir lo único que vario no fue el hecho de que la mezcla de reacción se agitara con un agitador en la presencia de una o más estructuras tipo deflector y por consiguiente no es posible afirmar que la diferencia en las formas cristalinas obtenidas sea consecuencia del uso de un agitador en la presencia de una o más estructuras tipo deflector.

Por otro lado, el documento D1 presenta un proceso para la obtención de una composición de intercambio iónico, el cual comprende proveer una mezcla de reacción que comprende silicato de sodio y acetato de zirconio en un reactor (Col. 9, Ej. 1), se agita durante 15 minutos y el gel resultante se transfiere a un reactor de acero inoxidable y agitado por 72 horas a 200°C (Col. 9, Ej. 1) y se obtiene la composición de intercambio de cationes $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Col. 9, Ej. 1), la cual presenta una alta pureza cristalina (Pág. 1142, Fig. 1).

En consecuencia, en vista de que no se encuentra en la solicitud información suficiente que permita determinar que el uso de un agitador en la presencia de una o más estructuras tipo deflector en el proceso de obtención de una composición de intercambio iónico genere alguna ventaja o efecto sorprendente, se considera que el

método de obtención reclamado es una alternativa a los métodos ya conocidos en el estado de la técnica, por lo cual se considera obvio.

Conclusión:
La reivindicación 34 cumple el requisito de novedad (Art. 16), pero no cumple con el requisito de nivel inventivo (Art. 18).

9. Conclusión

Los requisitos de Patentabilidad de la presente Solicitud están afectados así:

Item	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	Chemical Engineering and Processing 47 (2008) 1139–1149	1 – 17, 45 y 46	Novedad
D1	Chemical Engineering and Processing 47 (2008) 1139–1149	1 – 38 y 41 – 46	Nivel Inventivo
D2	US6579460	1 – 38 y 41 – 46	Nivel Inventivo
D3	US5891417	1 – 38 y 41 – 46	Nivel Inventivo

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta (60) días contados a partir del día siguiente de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Se invita al solicitante se sirva indicar, si así lo considera, su renuncia al término faltante de sesenta (60) días para dar respuesta a este requerimiento y presentarla por escrito.

Finalmente, se le recuerda al solicitante que si como respuesta a este requerimiento llegara a modificar el capítulo reivindicatorio y éste contenga más de diez (10) reivindicaciones, no pagará la tasa de modificación voluntaria pero sí la correspondiente al pago por reivindicación adicional.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No. 10 de 2001.



JOSÉ LUIS SALAZAR LÓPEZ
Director de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 2014-09-23

Elaboró: Juanita Catalina Rico Valbuena
Revisó: Gloria Jacqueline Alfonso Roza

Reconstruction of umbite framework variants by atomistic simulations using XRD and sorption data

N. Navascués^a, E.D. Skouras^c, V. Nikolakis^c, V.N. Burganos^{c,*},
C. Tellez^{a,b}, J. Coronas^{a,b}

^a Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain

^b Nanoscience Institute of Aragón, University of Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

^c Foundation for Research and Technology Hellas, Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes, Stadiou Str. Platani, P.O. Box 1414, 26504 Patras, Greece

Received 11 December 2006; received in revised form 27 March 2007; accepted 31 May 2007

Available online 22 June 2007

Abstract

The interest in the synthesis of new microporous metal silicates (e.g., umbite) has significantly increased during the last decades, driven by their ability to discriminate molecules based on their size, shape, or polarity. In the present work, different isomorphously substituted Zr-, Sn- and Ti-umbite crystals are reconstructed from powder XRD patterns. Then, the simulated structures are used as input to an algorithm for the determination of adsorption properties of small gas molecules in umbite crystals. In this way, guidance to optimize umbite structures with improved sieving properties can be provided. H₂, NH₃, and CO₂ are examples of gases that are studied here. Our simulations have shown that the cell volume of Ti-umbite is smaller than the corresponding cell volume of Zr-umbite, in agreement with literature experimental data. This observation is fully aligned with our adsorption measurements, according to which Zr-umbite adsorbs considerably larger amounts (40 mg/g) of NH₃, compared to those adsorbed by Ti-umbite at 50 °C (7 mg/g). The same methodology, which involves reconstruction from XRD spectra and sorption simulation, can also be applied to other metal substitutions in the umbite framework.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Zeolites; Separations; Adsorption; Molecular simulations

1. Introduction

During the last years, there has been an increasing interest in the synthesis of microporous titanasilicates and other mixed octahedral–tetrahedral framework oxides [1]. Among the fruits of the research efforts is the discovery of appropriate conditions for the synthesis of crystals having the framework of the mineral umbite (K₂(Zr_{0.8}Ti_{0.2})Si₃O₉·H₂O), which is found in the Khibiny alkaline massif on Kola peninsula (Russia) and was first described two decades ago [2]. The framework of umbite-type compounds consists of MO₆ (M = Zr, Sn, Ti) octahedra and SiO₄ (or GeO₄) tetrahedra. It was also possible to synthesize different isostructural umbite-materials, like K₂ZrSi₃O₉·H₂O [3,4], K₂TiSi₃O₉·H₂O (AM-2 or STS) [5–7], K₂SnSi₃O₉·H₂O (AV-6)

[8,9] and K₂ZrGe₃O₉·H₂O [10], as well as crystals with different levels of titanium–zirconium [11,12], or tin–zirconium [13] substitution. The K⁺ cations, incorporated in the structure during synthesis, can be exchanged with other cations, and several ion exchanged forms have been investigated in detail [4,5,9,12,14,15]. Notable examples include synthetic Zr-umbite crystals doped with Eu³⁺, which have been tested as optical devices [15], and Sn-umbite structures, which have been tested for the removal of radioactive cations (¹³⁷Cs⁺ and ⁹⁰Sr²⁺) [12].

Their potential for isomorphous framework substitution allows fine-tuning of the properties of umbite materials in order to meet the demands of different applications. For example, Zr-rich silicates with large channels exhibit affinity for Rb and Cs ions, whereas Ti-rich compounds with much smaller channels show preference for K [12].

The small pore size of umbite materials grants them potential for separation of H₂ containing mixtures. Recently [16,17], Sn- and Ti-umbite membranes have been prepared by seeded

* Corresponding author. Tel.: +30 2610 965215; fax: +30 2610 965223.
E-mail address: vburg@icth.forth.gr (V.N. Burganos).

hydrothermal synthesis on porous α - Al_2O_3 and TiO_2 tubular supports. Gas permeation experiments showed that these membranes are able to separate H_2 from N_2 , CO_2 and C_3H_8 , with maximum separation factors of 48, 31 and 47, respectively. The selectivity is attributed to molecular sieving effects; for instance, in contrast to H_2 (kinetic diameter 0.289 nm), N_2 (kinetic diameter 0.364 nm) does not enter the umbite channels (diameter ~ 0.3 nm) and permeates only through intercrystalline defect pores.

The structure of inorganic membranes used in gas separation can be reconstructed at the atomistic level, to study the interaction effect of solute or diffusion molecules with the membrane material. Atomistic simulations of the structure of inorganic membranes (SiO_2 , zeolites) [18–24] have been realized using Molecular Dynamics and Monte Carlo techniques. The reconstruction of inorganic structures at the molecular scale usually includes the following conceptual steps. Initially, the atoms of the membrane materials are positioned at reference bulk lattice sites using literature data. The interatomic potential energy of the configuration is dynamically calculated using some force field description, which relies on either empirical or *ab initio* data. Depending on the available data and the accuracy needed, simple energy descriptions, like the Universal force field (UFF) [25], or more accurate albeit computationally complex force field, like the Compass FF [26], can be utilized for this purpose [27,28]. Boundary conditions are then set, either periodic or of the free surface type. The final step is the total potential energy minimization of the system, using Steepest Descent or Conjugate Gradient techniques, or more advanced techniques, such as the parallel tempering methods [29], and addition of cation or other bulk/surface defects (where appropriate) in an iterative scheme. Using a force field, very useful quantities can be computed, such as momenta, interaction energies, conformational energy barriers, free energies, etc. The atomistic structure is the basis for MD and MC calculations to probe the locations, conformations, and motions of sorbate molecules, in order to reach useful conclusions concerning the actual supply of sorbates to the active sites of membrane structures [27,28].

In the present work, three different isomorphously substituted umbite crystals (Zr, Sn, and Ti) are synthesized and characterized using experimental and simulation techniques. A computational representation of the atomistic structure of the hydrated crystals is derived from powder XRD patterns alone, and is used as input for the theoretical prediction of the dehydrated crystal structure. Furthermore, for the case of dehydrated Zr-umbite crystals, theoretical calculations of the NH_3 adsorption capacity and of the heat of adsorption, based on atomistic Monte Carlo simulations, are compared with the corresponding experimental values as these are appropriately extracted from adsorption and desorption experiments.

2. Experimental

2.1. Synthesis

Isomorphously substituted $\text{K}_2\text{MSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ti, Sn, Zr}$) of umbite crystals were synthesized using the following

molar composition of the gels: $5.46\text{K}_2\text{O} : 3\text{SiO}_2 : 1\text{MO}_2 : 560\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ti, Sn}$) [17] and $10\text{K}_2\text{O} : 3.45\text{SiO}_2 : 1\text{MO}_2 : 311\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zr}$) [13]. The precursor reactants were TiCl_3 solution (15 wt.% TiCl_3 , 10 wt.% HCl , Merck), $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98 wt.%, Riedel-de Hën), ZrOCl_2 (30% in HCl , Aldrich), deionized H_2O , KCl (99 wt.%, Merck), KOH (85 wt.%, Merck), and fumed silica (Aerosil 300). The synthesis of Zr-, Sn- and Ti-umbite crystals was performed following the procedure described below. In all three cases, following gel preparation, the hydrothermal synthesis was carried out at 200°C for 48 h.

2.1.1. Zr-umbite preparation

First, a solution was prepared by mixing 1.11 g of Aerosil, and 5.96 g of KOH in 29.45 mL of water. Then, a second solution, containing 3.15 g of ZrOCl_2 mixed in 0.32 mL of water, was added to the first one.

2.1.2. Sn-umbite preparation

Aerosil 300 (0.73 g) was added to a solution of KOH (1.57 g) and KCl (1.33 g) in water (14.71 mL). A clear solution was obtained after 30 min of stirring. A second solution, containing $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.36 g) in water (14.71 mL), was also prepared and was kept under stirring for 20 min before mixing with the first one. Upon mixing, a cloudy solution was formed, which was kept under vigorous stirring for another 30 min. Subsequently, 5.58 mL of water were added.

2.1.3. Ti-umbite preparation

Aerosil 300 (0.69 g) was dissolved in a solution of KOH (2.16 g) and KCl (0.49 g) in water (13.86 mL). This solution was then mixed with solution of TiCl_3 (3.69 g) in water (13.86 g). A purple solution was obtained and kept under vigorous stirring for another 30 min before adding the final 5.25 mL of water.

2.2. Characterization

The as-synthesized umbite powders were characterized by scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-6400) and X-ray diffraction analysis (XRD, Rigaku/Max diffractometer $\text{Cu K}\alpha$ radiation and graphite monochromator). Thermogravimetric analyses (TGA/SDTA851e, Mettler-Toledo, Inc.) have also been used to estimate the amount of water. The TGA experiments were performed in N_2 atmosphere between 47 and 500°C using a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3. NH_3 adsorption and temperature programmed desorption (TPD)

NH_3 adsorption experiments were performed on 400 mg powder samples that were placed in a quartz tube, fixed with quartz wool. Each sample was initially degassed, by preheating it at 350°C for 2 h, under flow of nitrogen (200 cm^3 (STP)/min). Adsorption was measured at 50°C using 200 cm^3 (STP)/min of a feed mixture containing 1 wt.% of NH_3 in helium (1% of NH_3 , supplied by Abello-Linde, S.A.). The flow rate of the gas was controlled using a mass flow controller (Brooks 5850 TR series).

The outlet gases were continuously measured by online mass spectrometry (VG ProLab).

The experiments of temperature programmed desorption of NH_3 were carried out using the following procedure. The Zr-umbite crystals were initially placed in a quartz tube and were then equilibrated with a gaseous stream of NH_3 (1% in N_2). After equilibration was reached, the NH_3 flow was switched off, the sample was flushed with Ar while it was simultaneously heated with a constant heating rate. The NH_3 concentration at the exit of the quartz tube was monitored using a mass spectrometer (Omnistar/Pfeiffer Vacuum). NH_3 TPD experiments were carried out at four different heating rates (5, 10, 15 and $20^\circ\text{C}/\text{min}$).

The quantitative analysis of the TPD experiments was performed using the following equation [30,31]:

$$Y = \ln \left[\frac{T_m^2 \theta_m^{n-1}}{(1 - \theta_m)^{n+1} \beta} \right] = \frac{\Delta H}{RT_m} + \ln \left[\frac{VL(\Delta H)}{unAR} \right] \quad (1)$$

where u is the superficial velocity, V the initial amount of adsorbate per unit volume of bed, n the order of adsorption or desorption, R the ideal gas constant, T_m the temperature, θ_m the surface coverage, β the heating rate, ΔH the heat of adsorption, A the ratio of pre-exponential factors of adsorption and desorption rates, and L is the length of the catalyst bed.

The derivation of Eq. (1) [30,31] assumes perfect mixing, free readsorption, coverage and temperature independent heat of adsorption, as well as temperature independent pre-exponential factors for adsorption and desorption.

The TPD curves were fitted using two Gaussian functions. This procedure assumes that adsorption takes place on two energetically different adsorption sites. Each Gaussian curve corresponds to the amount of NH_3 desorbed from a specific adsorption site. For each site and heating rate examined the temperature T_m at which the maximum ammonia concentration is detected is noted, and is used for the calculation of Y , which is plotted as a function of $1/T_m$ (see Eq. (1)). The heat of adsorption for each site is then estimated from the slope of Y versus $1/T_m$.

3. Modeling

3.1. Structure determination

The structure of Zr-, Sn- and Ti-umbite crystals was determined from their X-ray diffraction patterns using as basic computational platform the software Molecular Studio Modeling by Accelrys according to the following procedure.

The X-ray patterns were initially indexed using the ITO method [32]. ITO is a zone-finding method and has been selected because it is well suited for low symmetry systems (orthorhombic and below). According to this method the trial reciprocal lattices are constructed following a two-step procedure. Initially, peaks that might belong to the same plane are grouped. These groups are then combined in order to construct a trial reciprocal lattice. The initial internal symmetries (space groups, systematic absences, number of molecules) were either guessed, or taken from similar literature data [3]. The best positions and conforma-

tions to arrange atoms not belonging to known internal positions were searched in a sequence of minimization of energy methods and “Figure of Merit” analysis, obtained through comparison of the calculated parameters with the experimental data, using established refinement techniques.

More specifically, a combination of Pawley [33] and Rietveld [34] refinement methods was used for the optimum determination of the Zr-umbite structure. To refine the umbite structure, it was necessary to obtain a first approximation of the profile parameters, such as peak profiles, asymmetry parameters, background parameter, line shift parameters, lattice parameters, and a good starting model of the atoms position, as well. The Pawley method was applied for the calculation of these values without having details of the atomic position beforehand, as this tool allowed for the refinement of the intensities of Bragg reflections as freely varying refinement parameters, irrespective of the underlying atomic structure. This method offered the possibility to refine an individual intensity for every expected Bragg peak, allowing for the precise refinement of the cell parameters and for the extraction of a set of structure factor amplitudes. Pawley refinement was applied repetitively, with only a few parameters being refined at a time, up to the point of obtaining a best-valued refinement, in order to find a set of powder diffraction simulation parameters which led to optimum agreement between simulated and experimental data.

Once the initial guesses of the profile parameters were obtained, Rietveld refinement methods were applied to tailor the internal structure of the umbite materials. Profile and lattice parameters obtained from the Pawley refinement method were used for the Bragg intensities calculations in the Rietveld methodology. The sum of all peak contributions produced a calculated powder pattern, which was compared to the observed one, providing a measure of similarity by means of the weighted profile R-factor [34], and the minimum potential energy of the structure as well. This methodology allowed for the concurrent least-squares refinement of profile and structural parameters.

The initial guess of the Zr-umbite structure was taken from data reported previously by Poojary et al. [3], after performing an energy minimization calculation using the Universal force-field [25,27]. More sophisticated forcefields, like the Compass [26,28], could not be used before an optimized version for non-aluminosilicate zeolites is available, so that M–O–Si bonds (M = Zr or Ti or Sn), that exist between the umbite crystal atoms, can be described correctly. However, non-bonded interactions can be described adequately using Compass forcefield, since the (optimized) non-bonded potential description of Zr, Ti, and Sn in relative metal oxides (ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2) can be applied.

The initial structures for the Sn- and Ti-umbite crystals have been created by simply replacing the Zr atoms of the refined Zr-umbite structure by Sn and Ti, respectively. The energy of the new structures was initially minimized using the Universal forcefield. For each case, the final structure was determined performing successive Rietveld refinements initially to fragments of the crystal that have been assumed to form motion groups and, finally, to the whole structure. At each successive refinement only one specific motion group was allowed to move and the remaining of the structure has been considered rigid. The

refinements were performed successively in the following nine motion groups: (i) the K^+ cations and the water molecules; (ii) octahedral ZrO_6 ; (iii) one of the tetrahedral SiO_4 ($Si1O_4$); (iv) a second tetrahedral SiO_4 ($Si2O_4$); (v) the last tetrahedral SiO_4 ($Si3O_4$); (vi) zirconium; (vii) all silicon; (viii) oxygen linked to Zr; and finally (ix) oxygen linked to Si. The motion groups mentioned above as well as the order in which refinements were made are not unique. For example, another possible approach is to fit the whole structure first, and then the individual fragments. The above selections of the motion groups as well as the order of the refinements were decided after testing several different groups and sequences. It has been found that the results depend on the selection of the motion group and the order of the refinements, if the initial structure differs significantly from the final one. If the initial (guess) structure is similar to the experimental (final) structure, as was the case of Zr-umbite, then the order of motion group definition is not important. In the case of Sn- or Ti-umbite, however, the initial structures were significantly different from the experimental structures, and the results were strongly dependent on the order in which the motion groups are defined. The optimum structure was selected based on the achieved minimum weighted profile factor (R_{wp}) and minimum energy of the system.

The procedure described above gives information about the structure of the hydrated crystals. In order to compare the theoretical predictions concerning the adsorption of NH_3 with the experimental results it is necessary to use the structure of the dehydrated crystal as input to the methodology that is described in Section 3.2. These structures have been calculated from the ones derived through the refinement method by removing the water molecules and further minimizing the energy of the structure using Universal force field.

3.2. Simulation of adsorption

The hydrated and dehydrated Zr-umbite structure models were imported and used in sorption simulations. The simulations were performed using the Metropolis MC algorithm [35]. The probability ratios of exchange, conformations, rotations, and translation steps were set to 0.4, 0.2, 0.2, and 0.2, respectively. The Compass forcefield was used for the energy description of the interactions during the physisorption of the sorbates, allowing for 10^6 initial time steps (equilibration) and collecting GCMC ensemble data for 10^7 time steps (production). Ewald summation and charge equilibration were used at each step, with the potential energy cut-off radius set at $18.5 \text{ \AA}$, whereas a width of $1 \text{ \AA}$ was used for cubic spline extrapolation to zero (truncation). Two adjacent unit cells were used in each direction ($2 \times 2 \times 2$) for the adsorption calculations. The calculations were performed keeping either the fugacity or the loading constant, while maintaining the temperature fixed at 298 K , which is the temperature at which the XRD spectra and, hence, the structure regeneration, were obtained. The optimized form of NH_3 molecules used employs a pseudo-atom approach for the proper description of the point charges and the dipole moments present in the ammonia molecules.

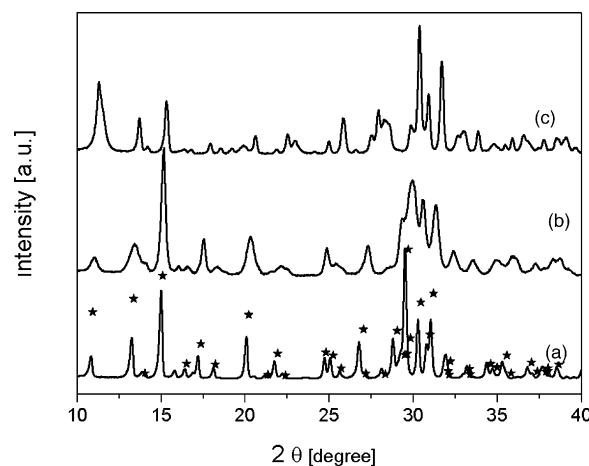


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns for (a) $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$, (b) $K_2SnSi_3O_9 \cdot H_2O$ and (c) $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$. The star symbols denote position of the peaks according to literature [2].

4. Results and discussion

4.1. Experimental

Fig. 1 shows the XRD patterns obtained for Zr-, Sn- and Ti-umbite. Following comparison with literature patterns [2], it can be observed that umbite was the only crystalline phase present.

SEM images of as-synthesized Ti-, Sn-, and Zr-umbite crystals are shown in Fig. 2. The morphology of these crystals is similar to that reported in earlier studies [14,17,36]. Despite the fact that all crystals have similar structures, they exhibit different geometry. Zr-umbite consists of bundles of crystals having size $5\text{--}20 \text{ }\mu\text{m}$. Sn-umbite crystals are spherical having uniform size between 1 and $1.5 \text{ }\mu\text{m}$. Ti-umbite crystals have a prismatic shape with uniform size $5 \text{ }\mu\text{m} \times 13 \text{ }\mu\text{m}$. Umbite crystals of various size or morphology have also been reported in the past. For instance, Ti-umbite crystals can be found either as spherical bundles [36] or as prismatic monocrystals [37]. Lin et al. [11] reported that the Zr–Ti molar ratio of the crystals significantly affects their morphology and size. Other titanium silicates, such as ETS-10, show different forms of crystals depending on the reactants used during synthesis [38]. More recently, it has been reported that depending on the support used, the synthesis of Ti-umbite membranes using the same gel compositions and reactives [17] can either induce the formation of aggregates in spherical caps (alumina support) or lead to different morphology (titania support).

The results of the TGA experiments are shown in Fig. 3. The weight loss is higher in Ti-umbite (6.2 wt.%) than the loss in Zr-umbite (4.5%) and Sn-umbite (4.7%) crystals. This result is probably a combination of the difference in the atomic weights of Ti, Zr, and Sn, and the higher content of loosely adsorbed water in Ti-umbite. The weight loss recorded is due to the removal of both physisorbed and bonded water. The relative amounts of the two kinds of adsorbed water can be estimated by using the DTG curve. The amount of water removed until the onset of the DTG peak (Fig. 3b) can be attributed to the physisorbed water. The amount of bonded water has been estimated by subtracting the

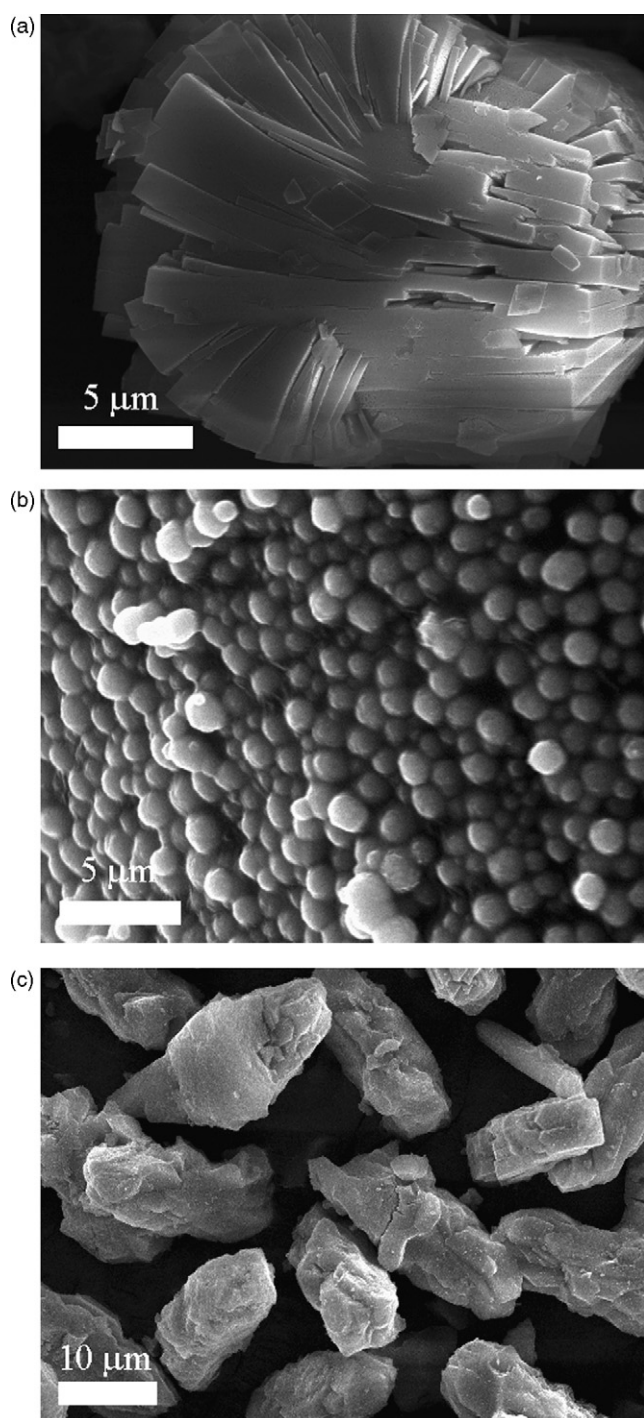


Fig. 2. SEM images of (a) Zr-umbite, (b) Sn-umbite and (c) Ti-umbite crystals.

mass of physisorbed water from the total mass of water removed. The relative amounts of physisorbed and bonded water for each crystal are shown in Table 1. For each crystal the DTG peak has different shape and its maximum is observed at different temperature. Those differences can be attributed either to different binding energy of the water, or to differences in mass transfer rates which result from the dissimilar shapes and sizes of the crystals. The results shown here are within the range reported in the literature. Valtchev et al. [36] reported 7.3 wt.% loss when Ti-umbite was heated between 25 and 450 °C. About 2.16% of

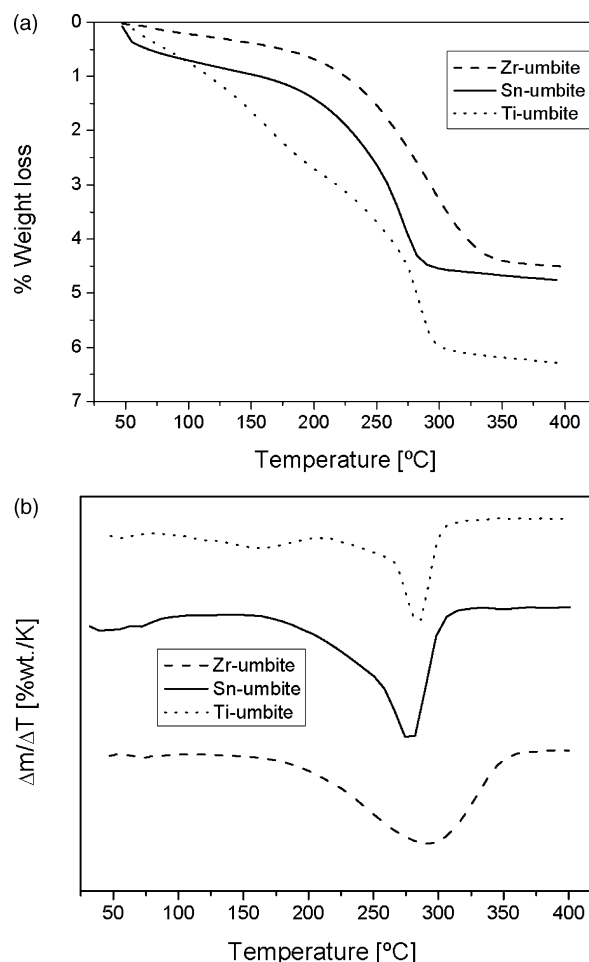


Fig. 3. TGA (a) and DTG (b) analysis of Zr-, Sn- and Ti-umbite crystals.

the weight loss was attributed to water loosely attached, and the rest to strongly bonded water. Other authors [2,7] have reported about 5% total loss weight. This value is close to what is expected based on the molecular formula ($K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$) of the crystal. The water loss of Ti- and Zr-umbite [11] has also been reported to be about 4.8–5.6 wt.%. Furthermore, most of the water was desorbed between 250 and 400 °C.

The amount of NH_3 adsorbed in each sample of the three different crystals (equilibrated with 1 wt.% NH_3 in helium at 50 °C and 1 atm total pressure) was found to increase in the following order of metal substitution: Ti-umbite (7.1 mg/g) > Sn-umbite (10.4 mg/g), and Zr-umbite (40.7 mg/g). Mixed tin–zirconium silicates have also been synthesized following Ref. [13] in equimolar proportion. It was found that the adsorbed amount (28.1 mg/g) is between the corresponding values for pure Sn- and Zr-umbite.

Table 1
Weight loss (wt.%) derived from TGA-DTG curves for Zr-, Sn- and Ti-umbite crystals

	T_1 (°C)	50– T_1	T_1 –400 °C	50–400 °C
Zr-umbite	187	0.6%	3.9%	4.5%
Sn-umbite	179	1.2%	3.5%	4.7%
Ti-umbite	201	2.8%	3.4%	6.2%

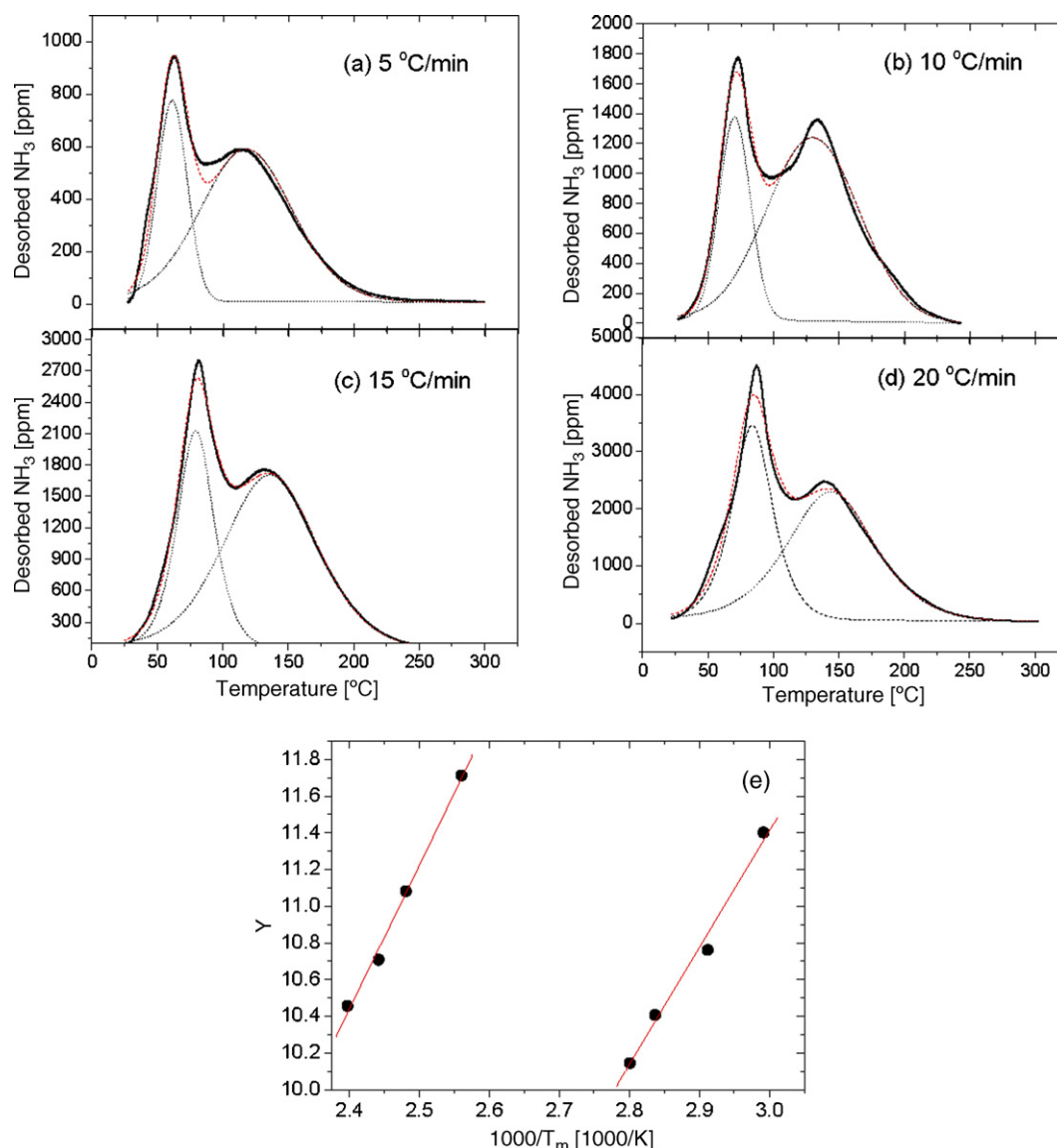


Fig. 4. (a–d) Experimental and fitted NH_3 concentration profiles at the outlet of the quartz cell measured during the TPD experiments. (e) Plot of Y as a function of $1/T_m$ (see Eq. (1)). Heating rates: (a) 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, (b) 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, (c) 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$, (d) 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

The results of the TPD experiments as well as their analysis are shown in Fig. 4 for Zr-umbite crystals. Two characteristic peaks, one in the temperature range 60–90 $^\circ\text{C}$ and one in 100–150 $^\circ\text{C}$, can be observed. The temperature at which the maximum of each peak is observed shifts to higher temperatures as the heating rate increases. The TPD curves were fitted assuming that NH_3 adsorption takes place on two different sites (Fig. 4a–d). Fig. 4e shows the plot of Y (see Eq. (1)) as a function of $1/T_m$. By fitting the points of Fig. 4e, the enthalpy of NH_3 adsorption on the two sites has been found to be 52.9 and 65.5 kJ/mol, respectively.

4.2. Structure determination

Application of the ITO algorithm to the experimental X-ray diffraction spectra reveals that all umbite crystals are orthorhombic belonging to the space group $P2_12_12_1$. This is in agreement with other reports [3,6].

The structures of Zr-, Sn- and Ti-umbite crystals calculated using the procedure described in Section 3.2 are shown in Fig. 5. The refinement converged with R_{wp} at 0.064, 0.066 and 0.139 for Zr-, Sn- and Ti-umbite, respectively. The crystallographic data for all crystals are presented in Table 2. The corresponding fractional atomic coordinates for the hydrated

Table 2
Crystallographic data for hydrated structures

	Zr-umbite	Sn-umbite	Ti-umbite
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
a ($\text{\AA}$)	10.3051	10.0909	9.8780
b ($\text{\AA}$)	13.3446	13.1298	12.9082
c ($\text{\AA}$)	7.1973	7.1500	7.1333
V ($\text{\AA}^3$)	989.75	947.31	909.55
R_{wp}	0.064	0.066	0.139

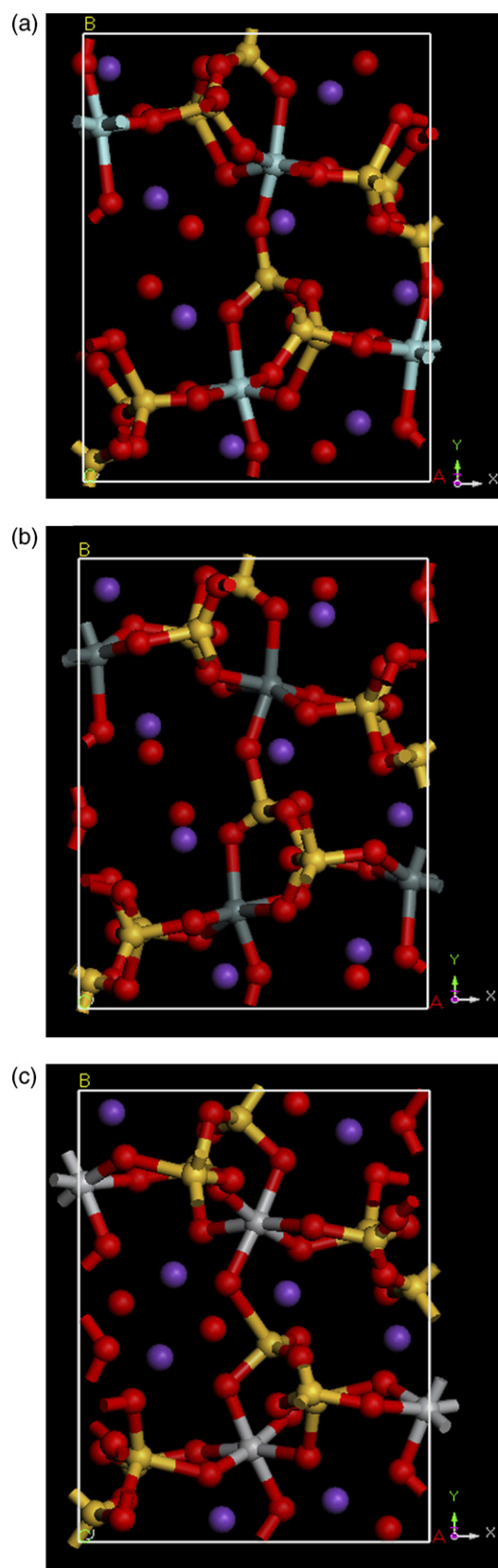


Fig. 5. Ball-and-stick representation of the structure along the z -axis of: (a) Zr-umbite, (b) Sn-umbite, (c) Ti-umbite (atoms rendered at 40% of their vdW radii). Color code: yellow, Si; blue, Zr; dark grey, Sn; light grey, Ti; red, O; purple, K. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

Table 3

Fractional atomic coordinates for hydrated Zr-umbite

	x	y	z
Zr1	0.44924 (0.05919)	0.20844 (0.80089)	0.23830 (0.74675)
Si1	0.13253 (0.15198)	0.16020 (0.18389)	0.07152 (0.06043)
Si2	0.02901 (0.03594)	0.04566 (0.06057)	0.75905 (0.75799)
Si3	0.67823 (0.67127)	0.32155 (0.32554)	0.48890 (0.52255)
O1	0.57805 (0.40704)	0.87842 (0.35833)	0.22994 (0.27385)
O2	0.69932 (0.33615)	0.69673 (0.23491)	0.44348 (0.03762)
O3	0.50169 (0.50691)	0.56730 (0.05154)	0.24330 (0.28640)
O4	0.41347 (0.60389)	0.68547 (0.20078)	0.09543 (0.43903)
O5	0.46029 (0.58130)	0.73757 (0.19643)	0.50485 (0.03860)
O6	0.67239 (0.30663)	0.68498 (0.15809)	−0.00578 (0.46197)
O7	0.11761 (0.08339)	0.14700 (0.14266)	0.26977 (0.25238)
O8	0.15179 (0.13563)	0.07718 (0.07241)	0.65030 (0.57222)
O9	0.11051 (0.07017)	0.07423 (0.03871)	0.96760 (0.91263)
K1	0.20985 (0.22125)	0.63209 (0.66523)	0.34845 (0.36285)
K2	0.57429 (0.42840)	0.57806 (0.08382)	0.71526 (0.68889)
Ow	0.19070 (−)	0.43355 (−)	0.38974 (−)

The corresponding values for the dehydrated structure are shown in parentheses and are used in the sorption simulations.

Zr-, Sn- and Ti-umbites are shown in Tables 3–5 in that order. For simplicity, hydrogen atoms of adsorbed water molecules are not shown in Fig. 5 and subsequent ones. Table 3 gives also the fractional atomic coordinates for the dehydrated Zr-umbite, as these are used in the sorption simulations. As seen in Table 2, the unit cell volume decreases in the order of $\text{Zr} > \text{Sn} > \text{Ti}$, which is in agreement with previously reported results [9]. Furthermore, this observation can explain the trend of NH_3 adsorption measurements because the highest amount of NH_3 is adsorbed in the crystal that has the largest unit cell volume.

The structure obtained is formed by MO_6 octahedra ($M = \text{Zr}$, Sn or Ti) which are connected to six SiO_4 tetrahedra (T), and, therefore, do not form $M\text{--O--M}$ bonds. In addition to the $M\text{--O--T}$ bonds, these tetrahedral also form $T\text{--O--T}$ links with each other [6]. This is the most important difference with the zeolite structures which only have $T\text{--O--T}$ type bonds [1]. Some parameters of the umbite structure, such as the size of the rings and the

Table 4

Fractional atomic coordinates for hydrated Sn-umbite

	x	y	z
Sn1	0.45148	0.21574	0.25312
Si1	0.17538	0.17296	0.00321
Si2	0.03287	0.06001	0.72852
Si3	0.65164	0.33851	0.57850
O1	0.43698	0.38475	0.21264
O2	0.34547	0.15500	0.02176
O3	0.51478	0.07645	0.22511
O4	0.58723	0.21722	0.48243
O5	0.62863	0.24494	0.15054
O6	0.32983	0.18940	0.45432
O7	0.10960	0.16924	0.20863
O8	0.09776	0.06207	0.49769
O9	0.13376	0.04442	0.87900
K1	0.19773	0.62705	0.12669
K2	0.42035	0.07071	0.69247
Ow	0.70403	−0.06867	0.44374

Table 5
Fractional atomic coordinates for hydrated Ti-umbite

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ti1	0.49148	0.20716	0.22529
Si1	0.15840	0.16997	0.05751
Si2	0.54431	0.43715	0.23170
Si3	0.67590	0.31528	0.54296
O1	0.41964	0.34464	0.26988
O2	0.33388	0.19727	0.03979
O3	0.42331	0.57288	0.33700
O4	0.64867	0.19247	0.39956
O5	0.60045	0.28292	0.04807
O6	0.37646	0.14955	0.39661
O7	0.07551	0.19522	0.27002
O8	0.63248	0.41216	0.40479
O9	0.62275	0.44844	0.00217
K1	0.26966	0.59152	0.51571
K2	0.40699	0.04945	0.71767
Ow	0.38133	0.47136	0.67785

bond lengths, are modified when Zr is replaced by Sn or Ti. The umbite structure contains channels in different directions. Channels running along the *c*-axis possess ring openings with 16 atoms, which are formed by four Zr and four Si linked to each other by sharing oxygen atoms [3]. Substitution of Zr with Sn or Ti affects the size of 16-atom ring openings running along the

b- and *c*-axis. The length and width of these rings, projected on the *x*–*y* plane, are shown in Fig. 6a. It is seen that the size ring decreases as the cell volume decreases. However, not all channels decrease in size as the cell volume decreases. For example, the size of another Ti-umbite ring along *c*-axis is larger than that of Sn- and Zr-umbite. This ring is formed by 12 atoms (2Zr, 4Si and 6O) (Fig. 5a). Another important ring having 14 atoms (2Zr, 6Si, and 6O) runs along the [1 1 0] direction; in this case, the major axis of the ring (A) decreases and its minor axis (B) increases, despite the decrease of the volume cell (Fig. 6b). It is interesting to mention that ion diffusion along this ring is blocked by O7.

4.3. Sorption calculations

Four sites of NH₃ adsorption have been identified in the dehydrated structure of Zr-umbite and are shown in Fig. 7. However, the difference in the heat of adsorption between these sites was not found to be significant. In the dehydrated Zr-umbite case, for NH₃ fugacity in the range 1–10 kPa, the average ΔH value was estimated to be 68.2 kJ/mol. This value compares satisfactorily to the experimental ΔH ones (52.9 and 65.5 kJ/mol assuming two active sites). No NH₃ sorption was obtained using the hydrated structure of the Zr-umbite, as expected. In addition, adsorption of NH₃ at 10 kPa and 50 °C has been simulated, and

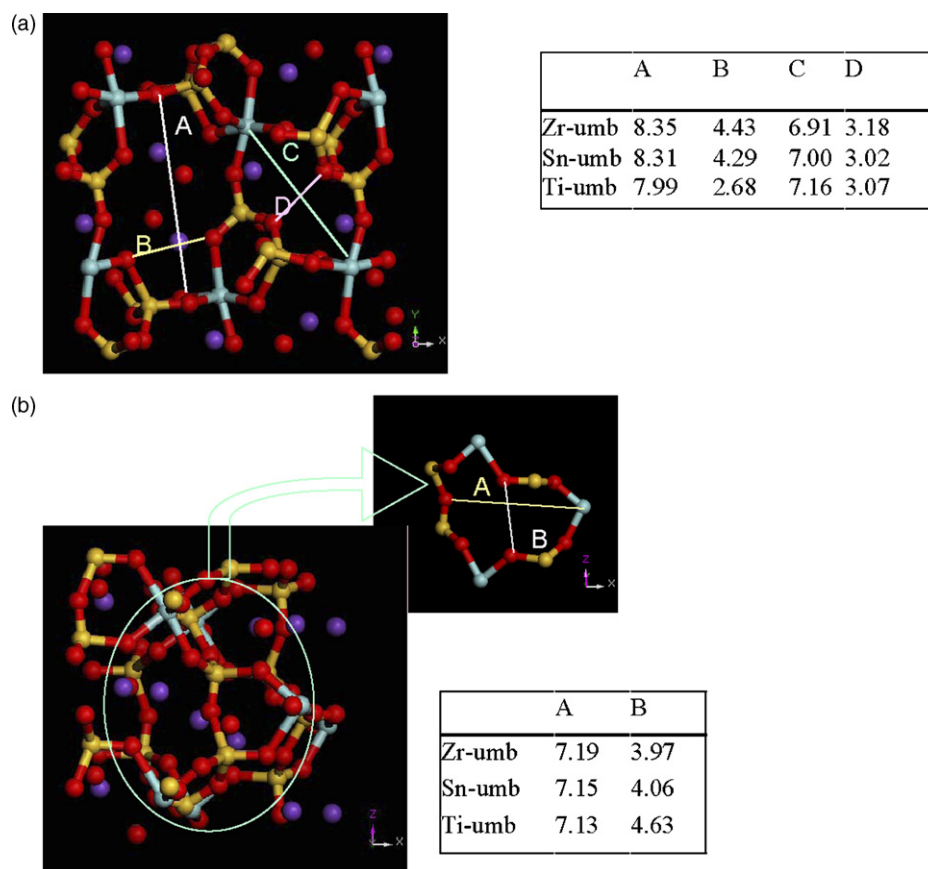


Fig. 6. Size of rings in Å: (a) along *z*-axis projected on *x*–*y* plane; ring with 16 atoms (A and B) and ring with 12 atoms (C and D). (b) Size of ring with 14 atoms projected on *z*–*x* plane. Ball-and-stick representation is used (atoms rendered at 40% of their vdW radii). Color code same as in Fig. 5. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

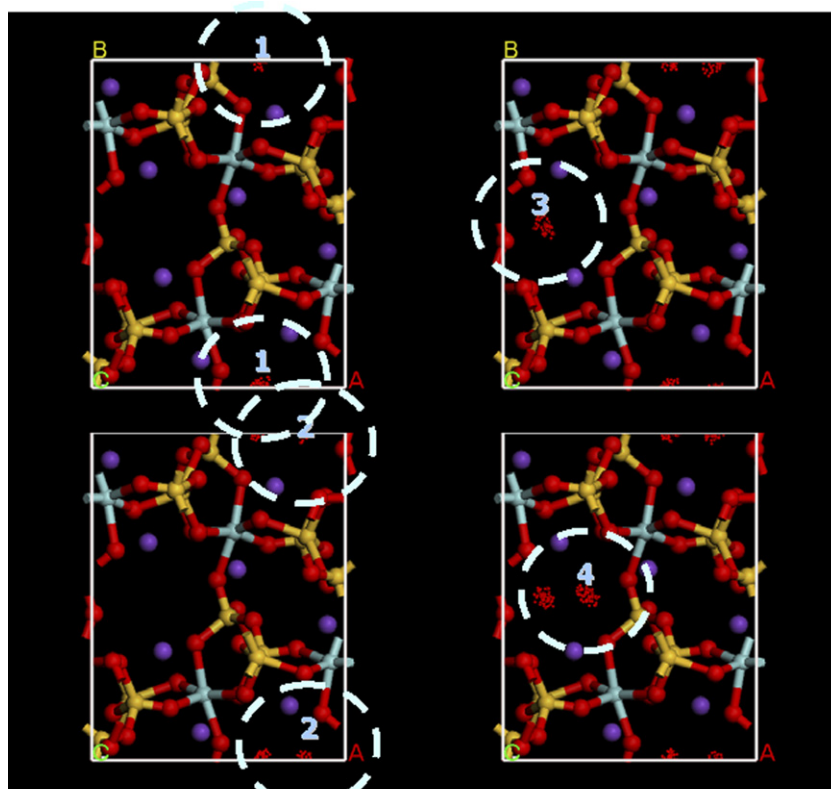


Fig. 7. Ball-and-stick representations of dehydrated Zr-umbite (atoms rendered at 40% of their wdW radii) and cloud-type representation of ammonia sorption sites at decreasing sorption probability (sp); the site (1) with the highest sp is occupied at loading = 1, the one (4) with the lowest sp is occupied at loading = 4. Color code same as in Fig. 5. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

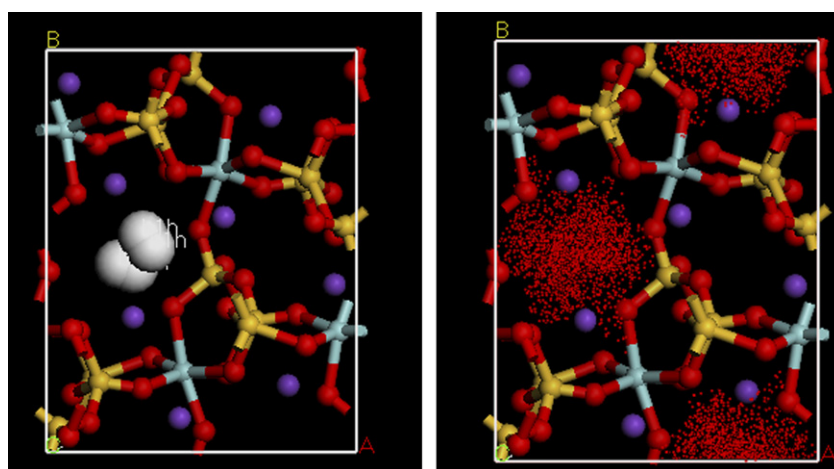


Fig. 8. Hydrogen sorption sites in dehydrated Zr-umbite. Ball-and-stick representation of structure is used (atoms rendered at 40% of their wdW radius). Hydrogen is rendered (a) in sphere-type at 70% of its wdW radius at its most probable (minimum energy) position for molecules loading, $N=2$, and (b) in cloud-type, showing locus of accessible sorption sites. Color code same as in Fig. 5. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

resulted in 41.0 mg/g, with is in accord with the experimental value (40.7 mg/g; see above).

Similar simulations of hydrogen sorption on the same Zr-umbite structures (Fig. 8) yielded the heat of adsorption equal to $\Delta H = 3.73$ kJ/mol, which is much lower than the corresponding ammonia value. No CO_2 sorption was obtained using the dehydrated structure of the Zr-umbite. This result is in accord with previous work [17], in which Sn- and Ti-silicate umbite

membranes were able to separate H_2 from CO_2 with maximum separation factors around 31.

5. Conclusions

Computer-aided reconstruction of umbite frameworks at the atomic level was made possible in this work, using XRD-spectra as input data. The Universal force field description appears to

provide more accurate results than more complicated force-fields, like Compass, which require further optimization (bonds) for this type of zeolitic material in order to handle Zr–O–Si, Ti–O–Si, and Sn–O–Si bonds efficiently. However, Compass should be sufficient for transport and sorption calculations (long-range interactions). It is also found that if the initial/guess structure is similar to the experimental/final structure, then the order of motion group definition is not important (Zr-umbite). When the initial structure differs from the experimental structure, the results highly depend on the order of motion group (Sn-, Ti-umbite). Sorption simulation results were obtained using the Metropolis Monte Carlo algorithm for Zr-umbite and were found to be in satisfactory agreement with experimental values.

NH₃ adsorption sites with relatively high ΔH_{ads} (~60 kJ/mol) are expected. Dehydrated structures obtained at higher temperatures are suited for molecular sieving of NH₃. Water was found to prohibit NH₃ adsorption. H₂/CO₂ separation capability of Zr-umbite driven by its internal nanoporous structure is confirmed by the present sorption calculations. The method appears quite suitable for other umbite structures as well. Application of the methodology to Ti- and Sn-umbite crystals is a subject of ongoing work.

Acknowledgments

Financial support was provided by NANOMEMPRO (NMP-3-CT2004-500623-2) and Hellenic GSRT project 04 AKMON 61 (Programme “Competitiveness”). The authors from the University of Zaragoza acknowledge financing from CAI, DGA and MEC (MAT2004-02184). The authors from FORTH/ICE-HT would also like to thank G. Avgouropoulos for assisting with the TPD experiments. Further details on material preparation can be obtained from C. Tellez (<mailto:ctellez@unizar.es>).

Appendix A. Nomenclature

A	ratio of pre-exponential factors of adsorption and desorption rates
ΔH	heat of adsorption (J/mol)
L	length of the catalyst bed (m)
n	order of adsorption or desorption
R	ideal gas constant (J/mol/K)
T_m	temperature at which the maximum NH ₃ concentration is detected (K)
u	superficial velocity (m/s)
V	initial amount of adsorbate per unit volume of bed (mol/m ³)
β	heating rate (°C/min)
θ_m	surface coverage when the maximum NH ₃ concentration is detected

References

- [1] J. Rocha, Z. Lin, Microporous mixed octahedral–pentahedral–tetrahedral framework silicates, *Rev. Miner. Geochem.* 57 (2005) 173–201.
- [2] G.D. Ilyushin, New data on crystal-structure of umbite K₂ZrSi₃O₉·H₂O, *Inorg. Mater.* 29 (1993) 1128–1133.

- [3] D.M. Poojary, A.I. Bortun, L.N. Bortun, A. Clearfield, Synthesis and X-ray powder structures of K₂SnSi₃O₉·H₂O and its ion-exchanged phases with Na and Cs, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3072–3079.
- [4] S.R. Jale, A. Ojo, F.R. Fitch, Synthesis of microporous zirconosilicates containing ZrO₆ octahedra and SiO₄ tetrahedra, *Chem. Commun.* (1999) 411–412.
- [5] B. Mihailova, V. Valtchev, S. Mintova, L. Konstantinov, Characterization of water in microporous titanium silicates, *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 1303–1304.
- [6] Z. Lin, J. Rocha, P. Brandao, A. Ferreira, A.P. Esculcas, J.D. Pedrosa de Jesus, Synthesis and structural characterization of microporous umbite, penkvilksite and other titanosilicates, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7114–7120.
- [7] M.S. Dadachov, A. Le Bail, Structure of zeolitic K₂TiSi₃O₉·H₂O determined ab initio from powder diffraction data, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 34 (1997) 381–390.
- [8] Z. Lin, J. Rocha, A. Valente, Synthesis and characterization of a framework microporous stannosilicate, *Chem. Commun.* (1999) 2489–2490.
- [9] P. Perterra, M.A. Salvadó, S. García-Granda, S.A. Khainakov, J.R. García, Thermal behaviour of K₂MSi₃O₉·H₂O with the structure of umbite (M = Sn) and kostylevite (M = Pb) minerals, *Thermochim. Acta* 423 (2004) 113–119.
- [10] J. Plevet, R. Sanchez-Smith, T.M. Gentz, H. Li, T.L. Groy, O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, Synthesis and characterization of zirconogermanates, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 5954–5959.
- [11] Z. Lin, J. Rocha, P. Ferreira, A. Thursfield, J.R. Agger, M.W. Anderson, Synthesis and structural characterization of microporous framework zirconium silicates, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 957–963.
- [12] A. Clearfield, A.I. Bortun, L.N. Bortun, D.M. Poojary, S.A. Khainakov, On the selectivity regulation of K₂ZrSi₃O₉·H₂O-type ion exchangers, *J. Mol. Struct.* 470 (1998) 207–213.
- [13] P. Perterra, M.A. Salvadó, S. García-Granda, A.I. Bortun, S.A. Khainakov, J.R. García, Hydrothermal synthesis and structural characterization of framework microporous mixed tin–zirconium silicates with the structure of umbite, *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 824–828.
- [14] N. Döbelin, T. Armbruster, Microporous titanosilicate AM-2: Rb-exchange and thermal behaviour, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 113–125.
- [15] J.P. Rainho, D. Ananias, Z. Lin, A. Ferreira, L.D. Carlos, J. Rocha, Photoluminescence and local structure of Eu(III)-doped zirconium silicates, *J. Alloys Comp.* 374 (2004) 185–189.
- [16] V. Sebastian, Z. Lin, J. Rocha, C. Tellez, J. Santamaria, J. Coronas, A new titanosilicate umbite membrane for the separation of H₂, *Chem. Commun.* (2005) 3036–3037.
- [17] V. Sebastian, Z. Lin, J. Rocha, C. Tellez, J. Santamaria, J. Coronas, Synthesis, characterization, and separation properties of Sn- and Ti-silicate umbite membranes, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2472–2479.
- [18] T.A. Nijhuis, L.J.P. van den Broeke, M.J.G. Linders, J.M. van de Graaf, F. Kapteijn, M. Makkee, J.A. Moulijn, Measurement and modeling of the transient adsorption, desorption and diffusion processes in microporous materials, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 4423–4436.
- [19] S. Mohanty, A.V. McCormick, Prospects for principles of size and shape selective separations using zeolites, *Chem. Eng. J.* 74 (1999) 1–14.
- [20] V.V. Gulians, J.T. Mullhaupt, J.M. Newsam, A.M. Gorman, C.M. Freeman, Predicting locations of non-framework species in zeolite materials, *Catal. Today* 50 (1999) 661–668.
- [21] S. Suzuki, H. Takaba, T. Yamaguchi, S. Nakao, Estimation of gas permeability of a zeolite membrane, based on a molecular simulation technique and permeation model, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1971–1976.
- [22] H. Verweij, Ceramic membranes: morphology and transport, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 4677–4695.
- [23] S. Murad, W. Jia, M. Krishnamurthy, Molecular simulations of ion exchange in NaA zeolite membranes, *Chem. Phys. Lett.* 369 (2003) 402–408.
- [24] W. Jia, S. Murad, Molecular dynamics simulations of gas separations using faujasite-type zeolite membranes, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 4877–4885.
- [25] A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff, UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics

- and molecular-dynamics simulations, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10024–10035.
- [26] H. Sun, COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications—overview with details on alkane and benzene compounds, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7338–7364.
- [27] E.D. Skouras, V.N. Burganos, A.C. Payatakes, Simulation of gas diffusion and sorption in nanoceramic semiconductors, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 9244–9253.
- [28] E.D. Skouras, V.N. Burganos, A.C. Payatakes, Improved atomistic simulation of diffusion and sorption in metal oxides, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 545–552.
- [29] K. Makrodimitris, G.K. Papadopoulos, C. Philippopoulos, D.N. Theodorou, Parallel tempering method for reconstructing isotropic and anisotropic porous media, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 5876–5884.
- [30] J.A. Konvalinka, J.J. Scholten, J.C. Rasser, Analysis of second order desorption kinetics in temperature programmed desorption, *J. Catal.* 48 (1977) 365–373.
- [31] T. Ioannides, X.E. Verykios, Effects of degree of mixing on quantitative interpretation of TPD spectra, *J. Catal.* 120 (1989) 157–169.
- [32] J.W. Visser, A fully automatic program for finding the unit cell from powder data, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 89–95.
- [33] G.S. Pawley, Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Crystallogr.* 14 (1981) 357–361.
- [34] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71.
- [35] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equation of state calculation by fast computing machines, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087–1092.
- [36] V. Valtchev, J.-L. Paillaud, S. Mintova, H. Kessler, Investigation of the ion-exchanged forms of the microporous titanasilicate $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 287–296.
- [37] S. Ferdov, Z. Lin, R.A. Sá Ferreira, Incorporation of mixed valence vanadium in the microporous titanasilicate AM-2, *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2006) 363–368.
- [38] C.C. Pavel, J.B. Nagy, N. Bilba, A. Nastro, C. Perri, D. Vuono, P. De Luca, I.V. Asaftei, Influence of the TAABr salts on the crystallization of ETS-10, *Microporous Mesoporous Mater.* 71 (2004) 77–85.