

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 617**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/94** (2006.01)

**B01J 29/76** (2006.01)

**C01B 39/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2011 E 11721964 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2571604**

54 Título: **Zeolita beta que contiene metal para la reducción de NOx**

30 Prioridad:

**21.05.2010 US 347210 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**06.06.2014**

73 Titular/es:

**PQ CORPORATION (100.0%)  
P.O. Box 840  
Valley Forge, PA 19482-0840, US**

72 Inventor/es:

**LI, HONG-XIN;  
CORMIER, WILLIAM E. y  
MODEN, BJORN**

74 Agente/Representante:

**MILTENYI, Peter**

**ES 2 465 617 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Zeolita beta que contiene metal para la reducción de NO<sub>x</sub>

La presente descripción se refiere a una zeolita beta que contiene metal y a métodos de preparación de la misma. La presente descripción también se refiere a métodos de uso de tales zeolitas, incluyendo para la reducción catalítica selectiva (SCR, *selective catalytic reduction*) de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) en gases de escape.

Se sabe desde hace mucho tiempo que los óxidos nítricos (NO<sub>x</sub>) son gases contaminantes, principalmente debido a su acción corrosiva. De hecho, son el principal motivo causante de la lluvia ácida. Un factor contribuyente importante de la contaminación por NO<sub>x</sub> es su emisión en los gases de escape de automóviles diésel y fuentes estacionarias tales como turbinas y centrales eléctricas alimentadas con carbón. Para evitar estas emisiones perjudiciales, se emplea SCR e implica el uso de catalizadores zeolíticos en la conversión de NO<sub>x</sub> en nitrógeno y agua.

Las siguientes patentes dan a conocer el uso de zeolitas o materiales catalíticos similares: la patente estadounidense n.º 4.952.385; la patente estadounidense n.º 4.961.917; la patente estadounidense n.º 5.451.387; la patente estadounidense n.º 6.689.709; la patente estadounidense n.º 7.118.722; la patente estadounidense n.º 6.890.501; la patente estadounidense n.º 5.744.673.

En general, la síntesis de zeolitas, particularmente zeolita beta, se produce en presencia de plantillas orgánicas, que se conocen en la técnica como agentes directores de estructura (SDA, *structure directing agents*). Un SDA común que se usa normalmente para sintetizar la zeolita beta es hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). Sin embargo, los inconvenientes asociados con el uso de tales SDA, incluyendo el aumento de los costes de materiales, el aumento de las etapas de procesamiento y el efecto adverso sobre el medio ambiente, hacen que sea deseable desarrollar un procedimiento de síntesis de zeolitas, tales como zeolita beta, sin el uso de SDA orgánicos.

Se conocía en la técnica la síntesis de zeolita beta libre de componentes orgánicos. Véanse, por ejemplo, B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao, *Chemistry of Materials*, 2008, 20, 4533, y G. Majano, L. Delmotte, V. Valtchev, S. Mintova, *Chemistry of Materials*, 2009, 21, 4184, que se incorporan ambos como referencia en su totalidad. Sin embargo, ninguna de estas referencias da a conocer el método reivindicado de preparación de una zeolita beta que contiene metal, y ciertamente no una usada para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub>. Por tanto, existe la necesidad de sintetizar zeolita beta libre de componentes orgánicos, que comprenda además un metal y que permita la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> en gases de escape. Como resultado, el producto Fe-zeolita beta terminado es superior a cualquier Fe-zeolita dada a conocer previamente en dispersión de Fe y actividad de reducción catalítica selectiva.

### Sumario

Por tanto, se da a conocer una zeolita beta libre de componentes orgánicos que contiene metal con una razón de sílice con respecto a alúmina (SAR, *silica-to-alumina ratio*) que oscila entre 5 y 20, y un método de preparación de la misma. La zeolita beta descrita en el presente documento se sintetiza sin ningún uso directo de un agente director de estructura (SDA) orgánico. Por tanto, la zeolita beta resultante no tiene ningún material de plantilla orgánico en su estructura cristalina en ningún punto durante el procesamiento, excluyendo cualquier cantidad residual que resulte de los materiales simiente. En una realización, el método de preparación de la zeolita beta según la presente descripción tiene una utilización de sílice mayor que el 30 por ciento de la mezcla de síntesis, tal como una utilización de sílice mayor que el 40 por ciento, o incluso mayor que el 50 por ciento.

En una realización, el metal comprende hierro (Fe) o cobre (Cu) en una cantidad de al menos el 0,5% en peso, tal como en una cantidad que oscila entre el 1-10% en peso

En una realización, la zeolita beta que contiene metal descrita en el presente documento muestra una conversión de NO<sub>x</sub> de al menos el 40% a 200°C tras haberse tratado con vapor a 700°C durante 16 h en vapor al 10% siendo el resto aire.

También se da a conocer un método de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno en gases de escape usando la zeolita beta descrita en el presente documento. En una realización, el método comprende poner en contacto al menos parcialmente los gases de escape con una zeolita beta que contiene metal con una SAR que oscila entre 5 y 20 y metal, tal como hierro o cobre, en una cantidad de al menos el 0,5% en peso, tal como del 1-10% en peso.

### Breve descripción de los dibujos

Las figuras adjuntas se incorporan en y constituyen una parte de esta memoria descriptiva.

La figura 1 es una gráfica que muestra la conversión de NO con materiales de Fe-zeolita beta tratados con vapor a 700°C durante 16 h en vapor al 10% siendo el resto aire, en una muestra según la presente descripción y una muestra comparativa.

La figura 2 es un patrón de difracción de rayos X del ejemplo 1.

La figura 3 es un patrón de difracción de rayos X del ejemplo 3.

La figura 4 es un patrón de difracción de rayos X del ejemplo 4.

La figura 5 es una imagen al microscopio electrónico de barrido del material del ejemplo 1.

La figura 6 es una imagen al microscopio electrónico de barrido del material del ejemplo 3.

5 La figura 7 es una imagen al microscopio electrónico de barrido del material del ejemplo 4.

La figura 8 es una gráfica que muestra la actividad de SCR con  $\text{NH}_3$  de muestras de zeolita beta y de tipo mordenita sometidas a intercambio de Fe [Tratamiento con vapor:  $700^\circ\text{C}$  durante 16 h en vapor al 10%/aire, SCR: 500 ppm de NO, 500 ppm de  $\text{NH}_3$ , 5% de  $\text{O}_2$ , el resto inerte, SV:  $60000 \text{ h}^{-1}$ ].

10 La figura 9 es una gráfica que muestra la actividad de SCR con  $\text{NH}_3$  del ejemplo 4 sometido a intercambio de diversas cantidades de Fe [Tratamiento con vapor:  $700^\circ\text{C}$  durante 16 h en vapor al 10%/aire, SCR: 500 ppm de NO, 500 ppm de  $\text{NH}_3$ , 5% de  $\text{O}_2$ , el resto inerte, SV:  $60000 \text{ h}^{-1}$ ].

La figura 10 es una gráfica que muestra la actividad de SCR con  $\text{NH}_3$  de muestras de zeolita beta, de tipo mordenita e Y sometidas a intercambio de Fe recién preparadas [SCR: 500 ppm de NO, 500 ppm de  $\text{NH}_3$ , 5% de  $\text{O}_2$ , el resto inerte, SV:  $60000 \text{ h}^{-1}$ ].

15 La figura 11 es una gráfica que muestra la actividad de SCR con  $\text{NH}_3$  de Cu-zeolita beta recién preparada y tratada con vapor [Tratamiento con vapor:  $700^\circ\text{C}$  durante 16 h en vapor al 10%/aire; SCR: 500 ppm de NO, 500 ppm de  $\text{NH}_3$ , 5% de  $\text{O}_2$ , el resto inerte, SV:  $60000 \text{ h}^{-1}$ ].

20 La figura 12 es una gráfica que muestra datos de UV de muestras de zeolita beta sometidas a intercambio de Fe que se trataron en las siguientes condiciones antes de registrar el espectro: tratamiento con vapor a  $700^\circ\text{C}$  durante 16 h en vapor al 10%/aire; deshidratado *in situ* hasta  $400^\circ\text{C}$ , seguido por enfriamiento hasta la temperatura ambiental.

La figura 13 es una gráfica que muestra datos de UV del ejemplo 4 sometido a intercambio de diversas cantidades de Fe. Antes de registrar el espectro, se trató el material tal como sigue: tratamiento con vapor a  $700^\circ\text{C}$  durante 16 h en vapor al 10%/aire; deshidratado *in situ* hasta  $400^\circ\text{C}$ , seguido por enfriamiento hasta la temperatura ambiental.

### Descripción detallada de la invención

25 Definiciones

30 “Libre de componentes orgánicos”, se refiere a un método de preparación de zeolita beta sin el uso directo de plantillas orgánicas, tales como agente director de estructura (SDA) orgánico, durante la síntesis. Sin embargo, se aprecia que cuando se usa un material simiente, tal como una zeolita beta pura, el material simiente puede haberse preparado con o sin un SDA. Por tanto, este término se refiere al hecho de que el producto de zeolita beta resultante no ha estado nunca en contacto directo con un agente director de estructura (SDA) orgánico durante ninguna etapa de procesamiento, pero que puede haberse preparado un material simiente usando un SDA, proporcionando, como mucho, un contacto residual o secundario con la estructura de poros. En una realización, la zeolita beta resultante, incluso si se expone a un contacto residual o secundario con un SDA, no requeriría una o más etapas de tratamiento tras la síntesis para abrir el volumen poroso de la red cristalina.

35 “Utilización de sílice” se refiere a la eficiencia con la que se usa la sílice en la síntesis de zeolita beta. Puede calcularse la utilización de sílice dividiendo la razón de sílice con respecto a alúmina (SAR) del producto entre la SAR de la mezcla de síntesis excluyendo el material simiente.

40 “Hidrotermalmente estable” significa que tiene la capacidad de retener un determinado porcentaje del área superficial y/o el volumen microporoso iniciales tras la exposición a condiciones de temperatura y/o humedad elevadas (en comparación con la temperatura ambiente) durante un determinado periodo de tiempo.

“Área superficial inicial” significa el área superficial del material cristalino recién preparado antes de exponerlo a una condición de envejecimiento.

“Volumen microporoso inicial” significa el volumen microporoso del material cristalino recién preparado antes de exponerlo a una condición de envejecimiento.

45 “Síntesis directa” (o cualquier versión de la misma) se refiere a un método que no requiere un procedimiento de dopado con metales tras haberse formado la zeolita, tal como un método posterior de intercambio iónico o impregnación.

50 “Intercambio iónico”, se refiere a intercambiar elementos iónicos que no son de red y/o moléculas contenidas en materiales zeolíticos por otros elementos y/o moléculas, tales como metales. En general, puede usarse casi cualquier elemento concebible en la etapa de intercambio iónico, incluyendo al menos un elemento seleccionado del

siguiente grupo: Cu, Fe, Co, Cr, Ni, V y Nb, preferiblemente Cu y Fe.

“Definido por la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas”, pretende significar aquellas estructuras incluidas pero sin limitarse a, las estructuras descritas en el “Atlas of Zeolite Framework Types”, ed. Baerlocher *et al.*, sexta edición revisada (Elsevier 2007), que se incorpora al presente documento como referencia en su totalidad.

“Reducción catalítica selectiva” o “SCR” se refiere a la reducción de NO<sub>x</sub> (normalmente con amoníaco) en presencia de oxígeno para formar nitrógeno y H<sub>2</sub>O.

“Gas de escape” se refiere a cualquier gas de desecho formado en un procedimiento o una operación industriales y por motores de combustión interna, tales como el procedente de cualquier forma de vehículo a motor.

La estructura de poros única asociada con los aluminosilicatos microporosos cristalinos, tales como las zeolitas, han conducido a sus usos satisfactorios en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. En particular, la combinación de su sistema de canales de anillos de 12 miembros, tridimensional único, y su alta estabilidad térmica, ha hecho que la zeolita beta sea una de las zeolitas industriales más importantes. De manera tradicional, esta zeolita se preparaba a partir de materiales precursores que contenían agentes directores de estructura (SDA) orgánicos. Los SDA usados normalmente para preparar la zeolita beta (tales como TEAOH e hidróxido de dibencil-dimetilamonio) no sólo con caros, sino que inevitablemente se encapsulan en la red zeolítica, de manera que se requiere una etapa de eliminación, por ejemplo tratamiento con calor, para su eliminación. Además, cuando se usan SDA orgánicos para preparar la zeolita beta, normalmente se obtienen productos con alto contenido en sílice. Por ejemplo, la SAR típica de la zeolita beta sintética es de más de 20, a menudo de más de 40.

Según la presente invención, se ha encontrado que puede producirse una zeolita beta que contiene metal sin usar un agente director de estructura (SDA) orgánico. Evitando el uso de una plantilla orgánica, la zeolita beta resultante no tiene materiales orgánicos no deseados en el material cristalino. Como resultado, son innecesarios uno o más tratamientos posteriores a la síntesis tales como calcinación para eliminar los SDA del material cristalizado.

Por tanto, se da a conocer una zeolita beta que contiene metal que no ha estado nunca en contacto con un agente director de estructura (SDA) orgánico y un método de preparación de la misma. En una realización, la zeolita beta tiene una SAR que oscila entre 5 y 20, preferiblemente de no más de 12, tal como un intervalo de desde 5 hasta 11.

En una realización, la zeolita beta dada a conocer en el presente documento tiene un tamaño de cristal mayor que 0,1 micrómetros, tal como un tamaño de cristal que oscila entre 0,2 y 5 micrómetros.

En una realización, la parte metálica de la zeolita beta comprende cobre o hierro, que puede introducirse en la zeolita beta de diversas maneras, tales como mediante intercambio iónico sólido o en fase líquida, o impregnación, o se incorpora mediante síntesis directa. En una realización, la parte metálica comprende al menos el 1,0 por ciento en peso del peso total del material, tal como un intervalo de desde el 1,0-10,0 por ciento en peso del peso total del material, desde el 2,0 hasta el 10 por ciento en peso del peso total del material, o desde el 3,0 hasta el 8,0 por ciento en peso del peso total del material.

En una realización, la parte metálica de la zeolita beta comprende hierro en una cantidad que oscila entre el 1,0 y el 10 por ciento en peso del peso total del material, estando presente al menos el 60 por ciento del hierro como cationes aislados en los sitios sometidos a intercambio.

En otra realización, la parte metálica de la zeolita beta comprende cobre en una cantidad que oscila entre el 1,0 y el 10 por ciento en peso del peso total del material, o entre el 2,0 y el 10 por ciento en peso del peso total del material.

La fuente de hierro es normalmente una sal de hierro que se elige de nitrato férrico, cloruro férrico, cloruro ferroso y sulfato ferroso.

La fuente de cobre se elige normalmente de acetato cúprico, cloruro cúprico, hidróxido cúprico, nitrato cúprico y sulfato cúprico.

También se da a conocer un método de preparación de una zeolita beta que contiene metal. Generalmente, el presente método se refiere a la preparación de una zeolita beta que contiene metal mediante la preparación en primer lugar de una disolución acuosa que comprende NaOH y una fuente de alúmina. Los ejemplos no limitativos de fuentes de alúmina que pueden usarse en la presente descripción incluyen aluminato de sodio, hidróxido de aluminio, alúmina, nitrato de aluminio y sulfato de aluminio.

A continuación, se añade una fuente de sílice a la disolución y se mezcla. La fuente de sílice puede comprender un gel de sílice o sol de sílice, que normalmente se añade en condiciones de agitación vigorosa. Los ejemplos no limitativos de otras fuentes de sílice que podrían usarse incluyen silicatos conocidos, tales como gel de sílice, silicato de sodio y metasilicato de sodio, así como sílice coloidal, sílice precipitada, sílice-alúmina, y similares.

A continuación, se añade una fuente de zeolita beta, normalmente en una cantidad que oscila entre

aproximadamente el 1 y el 15 por ciento en peso, tal como el 10% en peso, con respecto al contenido en sílice de la suspensión. La fuente de zeolita beta es una zeolita beta disponible comercialmente. En una realización, la fuente de zeolita beta son cristales simiente que comprenden un material zeolítico que tiene una estructura de red de zeolita beta. Aunque la mezcla puede prepararse mediante cualquier medio conocido. En una realización, se usa mezclado mediante agitación o removido. Tras mezclar durante aproximadamente 30 minutos, se forma un gel. El tiempo de mezclado puede ser de hasta 24 horas, o incluso de hasta 48 horas.

A continuación, se calienta el gel para formar un producto. La duración de la etapa de cristalización varía dependiendo de los parámetros deseados del producto final, tales como tamaño de cristal y pureza. La síntesis se detiene cuando se forma zeolita beta pura. En una realización, la etapa de cristalización comprende calentar el gel en un autoclave a una temperatura que oscila entre 100°C y 200°C, tal como 125°C, durante un tiempo que oscila entre 24 y 200 horas, tal como desde 40 hasta 150 horas, o incluso de 50 a 125 horas.

Es importante en la fabricación comercial de zeolita usar eficazmente las materias primas. En la síntesis de zeolita beta sin SDA, la utilización de sílice es de la mayor importancia puesto que es el mayor componente en peso en la mezcla de síntesis. En la síntesis de zeolitas comerciales, la utilización de sílice debe ser mayor que el 30%, tal como mayor que el 40%, o incluso mayor que el 50%. La utilización de sílice puede calcularse dividiendo la razón de sílice con respecto a alúmina (SAR) del producto entre la SAR de la mezcla de síntesis excluyendo el material simiente.

A continuación, el material cristalizado se trata opcionalmente con al menos un procedimiento elegido de aislamiento, lavado y secado. El aislamiento del producto cristalizado se produce usando técnicas bien conocidas, tales como métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración, centrifugación y/o decantación, en los que los métodos de filtración pueden implicar etapas de filtración por succión y/o presión.

Tras los procedimientos de filtración, lavado y secado anteriores, el producto cristalizado muestra una zeolita beta de fase pura.

Con respecto a las etapas de lavado opcionales, los agentes adecuados que pueden usarse incluyen, agua, alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol, o mezclas de los mismos. Normalmente, el material zeolítico aislado y purificado se lava hasta que el pH del efluente está en el intervalo de desde 6 hasta 8.

El método puede comprender una etapa adicionalmente de eliminación de cualquier cantidad de sodio residual del producto. Esto se realiza normalmente a través de un procedimiento de intercambio iónico con sales conocidas o similares, incluyendo sales de amonio de Cl, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>. En una realización, se elimina el sodio residual preparando una suspensión del producto en una disolución de una sal deseada, tal como NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, por ejemplo preparando una suspensión del sólido al menos una vez en una disolución de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (3,6 M).

En una realización, el producto puede someterse además a una etapa de intercambio iónico y/o impregnación para aumentar la cantidad de metal o añadir al menos un metal adicional.

Además del método de la invención de preparación y la zeolita beta de la invención, se da a conocer un método de uso de la zeolita beta de la invención dada a conocer. Por ejemplo, un gas de escape típico de un motor diésel contiene desde aproximadamente el 2 hasta el 15 por ciento en volumen de oxígeno y desde aproximadamente 20 hasta 500 partes por millón en volumen de óxidos de nitrógeno (que comprenden normalmente una mezcla de NO y NO<sub>2</sub>). La reducción de óxidos de nitrógeno con amoníaco para formar nitrógeno y H<sub>2</sub>O puede estar catalizada por zeolitas potenciadas por metales, de ahí que el procedimiento se denomine a menudo reducción catalítica "selectiva" ("SCR") de óxidos de nitrógeno.

Por tanto, también se da a conocer un método de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno en gas de escape. En una realización, el método comprende:

poner en contacto al menos parcialmente gases de escape con un artículo que comprende una zeolita beta que contiene metal con una SAR de entre 5 y 20, en el que la zeolita beta se prepara sin agente director de estructura (SDA) orgánico y el metal comprende hierro y/o cobre en una cantidad de al menos 1,0% en peso, tal como una cantidad que oscila entre el 1-10% en peso, entre el 2,0 y el 10 por ciento en peso del peso total del material, o entre el 3,0 y el 8,0 por ciento en peso del peso total del material.

Se aprecia que la etapa de puesta en contacto puede realizarse en presencia de amoníaco, urea o un compuesto generador de amoníaco. Los ejemplos no limitativos de compuestos generadores de amoníaco incluyen, carbamato de amonio, formiato de amonio, carbonato de amonio y complejos de metal-amina. Se aprecia que puede usarse cualquier compuesto que pueda generar amoníaco en la etapa de puesta en contacto descrita en el presente documento. En esta realización, la etapa de puesta en contacto se realiza normalmente en presencia de un compuesto hidrocarbonado.

En una realización, el artículo descrito en el presente documento puede estar en forma de un cuerpo con canales o de conformación alveolar; un lecho compacto; microesferas; o piezas estructurales. El lecho compacto puede comprender esferas, bolas, microgránulos, pastillas, productos extruidos, otras partículas, o combinaciones de los

mismos. Las piezas estructurales pueden estar en forma de placas o tubos. Además, el cuerpo con canales o de conformación alveolar o la pieza estructural pueden formarse mediante la extrusión de una mezcla que comprende la zeolita beta.

5 En una realización, la zeolita beta que contiene metal descrita en el presente documento muestra una conversión de  $\text{NO}_x$  de al menos el 40% a 200°C para la reducción catalítica selectiva con un compuesto generador de amoniaco tras la exposición a 700°C durante 16 h en presencia de hasta el 10% en volumen de vapor de agua, o una conversión de  $\text{NO}_x$  de al menos el 60% a 200°C para la reducción catalítica selectiva con un compuesto generador de amoniaco tras la exposición a 700°C durante 16 h en presencia de hasta el 10% en volumen de vapor de agua.

10 Por tanto, en una realización también se da a conocer un método de SCR de óxidos de nitrógeno en gases de escape que comprende poner en contacto al menos parcialmente un gas de escape con la zeolita beta dada a conocer en el presente documento. Para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno de diversos gases de escape, normalmente se añade amoniaco a la corriente gaseosa que contiene los óxidos de nitrógeno. En una realización de la presente invención, se usa amoniaco para permitir que la corriente gaseosa, cuando se pone en contacto con la zeolita beta de la invención a temperaturas elevadas, catalice la reducción de los óxidos de nitrógeno.

15 En una realización, puede usarse una disolución de urea para proporcionar el amoniaco a la corriente gaseosa. Esto es particularmente cierto cuando se usa en aplicaciones de tratamiento de gas de escape de automóviles y aplicaciones estacionarias de reducción de  $\text{NO}_x$ .

20 Los ejemplos no limitativos de los tipos de gases de escape que pueden tratarse con las zeolitas dadas a conocer incluyen gases de escape de automóviles, de vehículos tanto de carretera como todo terreno, que incluyen motores diésel. Además, puede tratarse el gas de escape de fuentes estacionarias, tales como centrales eléctricas, motores diésel estacionarios y centrales alimentadas con carbón. Por tanto, también se dan a conocer métodos de tratamiento de emisiones de escape, tales como gas de escape de automóviles o gas de escape de fuentes estacionarias.

25 La zeolita beta de la presente invención puede proporcionarse en forma de un polvo fino que se mezcla con o se recubre mediante un aglutinante refractario adecuado, tal como alúmina, bentonita, sílice o sílice-alúmina, y formarse como una suspensión que se deposita sobre un sustrato refractario adecuado. En una realización, el sustrato portador puede tener una estructura "alveolar". Se conoce bien en la técnica que tales portadores tienen muchos conductos de flujo de gas paralelos, finos que se extienden a través de los mismos. Los ejemplos no limitativos del material usado para preparar la estructura alveolar comprenden cordierita, mullita, carburo de silicio, alúmina, titanita, zircona, sílice, alúmina-sílice, alúmina-zircona, acero inoxidable, aleación de Fe-Cr-Al y las combinaciones de los mismos.

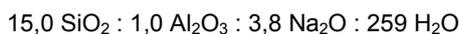
30 En otra realización, la zeolita beta puede proporcionarse en formas diferenciadas (en oposición a un recubrimiento sobre un sustrato). Los ejemplos no limitativos de tales formas incluyen microgránulos, pastillas o partículas de cualquier otra conformación adecuada, para su uso en un lecho compacto, por ejemplo. La zeolita beta según la presente invención también puede formarse en piezas conformadas tales como placas, tubos, o similares.

35 Aparte del contenido analizado anteriormente, la presente descripción incluye varias otras características a modo de ejemplo tales como las explicadas a continuación en el presente documento. Ha de entenderse que tanto la descripción anterior como la siguiente descripción son únicamente a modo de ejemplo.

### Ejemplos

40 Ejemplo 1. Síntesis de zeolita beta libre de componentes orgánicos (SAR = 10,3) y posterior intercambio de Fe para preparar Fe-zeolita beta (4,0% en peso de Fe, SAR = 10,3)

45 Se mezclaron entre sí agua, NaOH (50%) y aluminato de sodio (23,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19,6% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Se añadió gel de sílice (PQ Corporation) a la disolución y se mezcló vigorosamente durante 1 hora. Finalmente, se añadió a la mezcla zeolita beta disponible comercialmente (Zeolyst International) en la cantidad del 5% en peso con respecto al contenido en sílice de la suspensión y se agitó durante 30 minutos. El gel tenía la siguiente composición molar:



Se cargó el gel en una bomba Parr de 45 ml y se calentó en condiciones estáticas hasta 125°C durante 120 horas. Tras enfriamiento, se recuperó el producto mediante filtración y lavado. El patrón de difracción de rayos X del producto mostró zeolita beta de fase pura.

50 Para eliminar el sodio residual, se formó una suspensión del sólido en una disolución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  3,6 M y se agitó a 90°C durante 2 horas. Se repitió dos veces este procedimiento de intercambio de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Tras filtración, lavado y secado, el producto final tenía una razón de sílice con respecto a alúmina (SAR) de 10,3. El área superficial BET del producto era de 665  $\text{m}^2/\text{g}$  y el volumen microporoso era de 0,23  $\text{cc}/\text{g}$ .

Entonces se sometió la muestra a intercambio iónico con una disolución de  $\text{FeSO}_4$  a 70°C durante 2 horas. Tras

filtración, lavado y secado, el producto de Fe-zeolita beta contenía el 4,0% en peso de Fe.

Tras tratamiento con vapor a 700°C durante 16 horas en vapor al 10%/aire, el área superficial BET del material era de 461 m<sup>2</sup>/g y el volumen microporoso era de 0,15 cc/g.

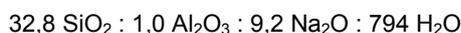
5 Ejemplo 2. (Comparable): Fe-zeolita beta (1,0% en peso de Fe, SAR = 25) mediante intercambio iónico acuoso

Se sometió a intercambio iónico zeolita beta comercial de Zeolyst (CP 814E, SAR = 25) con una disolución de FeCl<sub>2</sub> a 80°C durante 2 horas. Tras filtración, lavado y secado, el producto de Fe-zeolita beta tenía el 1,0% en peso de Fe, un área superficial BET de 693 m<sup>2</sup>/g y un volumen microporoso de 0,19 cc/g.

10 Tras tratamiento con vapor a 700°C durante 16 horas en vapor al 10%/aire, el área superficial del material era de 590 m<sup>2</sup>/g y el volumen microporoso era de 0,16 cc/g.

Ejemplo 3. Síntesis de zeolita beta libre de componentes orgánicos

15 Se mezclaron entre sí agua, NaOH (50%) y aluminato de sodio (23,5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Se añadió gel de sílice (PQ Corporation) a la disolución y se mezcló vigorosamente durante 1 hora. Finalmente, se añadió a la mezcla zeolita beta disponible comercialmente (Zeolyst International) en la cantidad del 10% en peso con respecto al contenido en sílice de la suspensión y se agitó durante 24 horas. El gel tenía la siguiente composición molar.



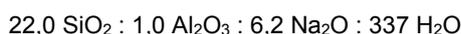
Se cargó el gel en un autoclave Parr de 2 litros y se calentó a 125°C durante 47 horas en condiciones estáticas. Tras enfriamiento, se recuperó el producto mediante filtración y lavado. El patrón de difracción de rayos X del producto mostró zeolita beta de fase pura.

20 Para eliminar el sodio residual, se formó una suspensión del sólido en una disolución de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 3,6 M y se agitó a 90°C durante 2 horas. Se repitió dos veces este procedimiento de intercambio de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Las propiedades del material tras filtración, lavado y secado se enumeran en la tabla 1.

25 Entonces se sometió la muestra a intercambio iónico con una disolución de FeSO<sub>4</sub> a 70°C durante 2 horas, seguido por filtración, lavado y secado. El contenido en Fe, el área superficial y el volumen microporoso se enumeran en la tabla 2.

Ejemplo 4. Síntesis de zeolita beta libre de componentes orgánicos

30 Se mezclaron entre sí agua, NaOH (50%) y aluminato de sodio (23,5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Se añadió gel de sílice (PQ Corporation) a la disolución y se mezcló vigorosamente durante 1 hora. Finalmente, se añadió a la mezcla zeolita beta disponible comercialmente (Zeolyst International) en la cantidad del 10% en peso con respecto al contenido en sílice de la suspensión y se agitó durante 24 horas. El gel tenía la siguiente composición molar.



Se cargó el gel en un autoclave Parr de 2 litros y se calentó a 125°C durante 52 horas mientras se agitaba a 100 rpm. Tras enfriamiento, se recuperó el producto mediante filtración y lavado. El patrón de difracción de rayos X del producto mostró zeolita beta de fase pura.

35 Para eliminar el sodio residual, se formó una suspensión del sólido en una disolución de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 3,6 M y se agitó a 90°C durante 2 horas. Se repitió dos veces este procedimiento de intercambio de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Las propiedades del material tras filtración, lavado y secado se enumeran en la tabla 1.

40 Entonces se sometió la muestra a intercambio iónico con una disolución de FeSO<sub>4</sub> a 70°C durante 2 horas, seguido por filtración, lavado y secado. El contenido en Fe, el área superficial y el volumen microporoso se enumeran en la tabla 2.

También se sometió a intercambio iónico la zeolita beta sometida a intercambio de NH<sub>4</sub> de este ejemplo para obtener diferentes cargas de Fe usando disoluciones de FeSO<sub>4</sub> a 20°C durante 2 horas, seguido por filtración, lavado y secado.

45 También se sometió a intercambio iónico la zeolita beta sometida a intercambio de NH<sub>4</sub> de este ejemplo con nitrato de cobre para obtener una muestra que contenía el 4,8% de Cu.

Tabla 1. Propiedades de muestras de zeolita beta libre de componentes orgánicos sometida a intercambio de NH<sub>4</sub>

Ejemplo	1	2	3	4
Tamaño de cristal (micrómetros)	0,4-0,6	0,1	0,1-0,3	0,2-0,5

SAR (razón molar de SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10,3	23	10,8	9,3
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	665	696	679	672
Volumen microporoso (cc/g)	0,23	0,18	0,23	0,23
Acidez (mmol/g)	2,1	1,0	2,1	2,0
Utilización de sílice en síntesis (%)	69	-	33	42

Tabla 2. Propiedades de muestras de zeolita beta sometida a intercambio de Fe en forma recién preparada y tras tratamiento con vapor a 700°C durante 16 h en agua al 10%/aire.

Ejemplo	1	2	3	4
Fe (% en peso)	4,0	1,0	3,4	2,0
<b>Muestra recién preparada</b>				
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)		693	621	624
Volumen microporoso (cc/g)		0,19	0,21	0,22
<b>Muestra tratada con vapor a 700°C, 16 h, agua al 10%/aire</b>				
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	461	590	476	494
Volumen microporoso (cc/g)	0,15	0,16	0,16	0,16
Retención de área superficial (%)		85	77	79

Ejemplo 5 (Comparable). Fe-zeolita tipo mordenita (1,5% en peso de Fe, SAR = 14) mediante intercambio iónico acuoso

- 5 Se sometió a intercambio iónico zeolita de tipo mordenita comercial de Zeolyst (SAR = 14) con una disolución de FeSO<sub>4</sub> a 70°C durante 2 horas. Tras filtración, lavado y secado, el producto de Fe-zeolita tipo\_mordenita tenía el 1,5% en peso de Fe, un área superficial BET de 522 m<sup>2</sup>/g y un volumen microporoso de 0,19 cc/g.

Tras tratamiento con vapor a 700°C durante 16 horas en vapor al 10%/aire, el área superficial del material era de 460 m<sup>2</sup>/g y el volumen microporoso era de 0,15 cc/g.

- 10 Ejemplo 6 (Comparable). Fe-zeolita Y (1,5% en peso de Fe, SAR = 5,5) mediante intercambio iónico acuoso

Se sometió a intercambio de Fe zeolita Y comercial de Zeolyst (CBV 500, SAR = 5,5). Tras filtración, lavado y secado, el producto de Fe-zeolita Y tenía el 1,5% en peso de Fe, un área superficial BET de 759 m<sup>2</sup>/g y un volumen microporoso de 0,27 cc/g.

SCR con NH<sub>3</sub> de NO con zeolitas de ferrialuminosilicato

- 15 Se evaluaron las actividades de Fe-zeolita beta para la conversión de NO usando NH<sub>3</sub> como reductor en un reactor del tipo de flujo directo. Se prensaron muestras de zeolita en polvo y se tamizaron a través de malla 35/70 y se cargaron en un reactor de tubo de cuarzo. La corriente gaseosa contenía 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, el 5% de O<sub>2</sub> y siendo el resto N<sub>2</sub>. La velocidad espacial horaria para todas las reacciones era de 60.000 h<sup>-1</sup>. Se aumentó en rampa la temperatura del reactor y se determinó la conversión de NO con un analizador infrarrojo en cada intervalo de temperatura. La figura 1 compara la SCR de NO con NH<sub>3</sub> en muestras de Fe-zeolita beta muestras tratadas con vapor a 700°C durante 16 horas en H<sub>2</sub>O al 10%/aire.

Espectroscopia FT-UV de zeolitas que contienen Fe

- 25 Se recogieron los espectros UV a la temperatura ambiental desde 200 hasta 400 nm en muestras con Fe tratadas con vapor tras evacuación *in situ* a 400°C, y se muestran en las figuras 12 y 13. Se sometieron a deconvolución los espectros para 5 picos gaussianos centrados en 192, 209, 228, 266 y 308 nm (variación de +/-10 nm para cada pico) con una precisión de ajuste de R<sup>2</sup>>0,99. Las áreas de pico así como los porcentajes de área de pico se muestran en la tabla 3. Los picos centrados por debajo de 300 nm se asocian con especies de Fe aisladas, mientras que los picos por encima de 300 nm se asocian con especies de Fe oligoméricas. Los materiales sometidos a intercambio de Fe de diversas cargas de Fe basados en zeolita beta preparados en el ejemplo 4 tienen más del 80% de Fe como sitios de Fe aislados, mientras que el ejemplo comparable 2 tiene el 73% de sitios aislados.

Tabla 3. Integraciones de pico de los datos de UV de la figura 13

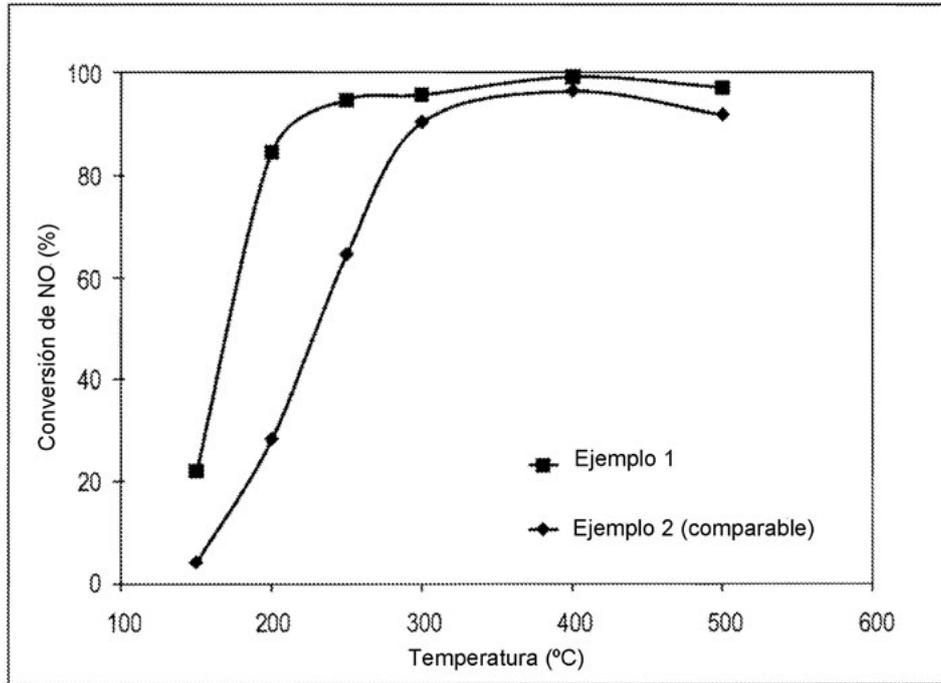
<b>Ejemplo</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>2</b>
Fe (% en peso)	0,6	1,0	1,7	2,0	1,0
Conversión de NO <sub>x</sub> a 200°C (%)	19	38	55	84	28
Área total (KM x nm)	105	184	287	350	140
Posición de pico	Área (KM x nm)				
192 nm	6	5	7	7	12
209 nm	21	40	55	87	13
228 nm	27	47	73	101	33
266 nm	33	62	97	98	44
308 nm	19	31	55	57	38
Posición de pico	% de área				
192 nm	5	3	3	2	9
209 nm	20	22	19	25	9
228 nm	26	25	25	29	24
266 nm	31	33	34	28	31
308 nm	18	17	19	16	27
Porcentaje de Fe aislado (< 300 nm)	82	83	81	84	73

La actividad de SCR con NH<sub>3</sub> se correlaciona bien con el área de pico de los picos de UV centrados en 209 y 228 nm, es decir cuanto mayores son esas áreas de pico, más activo es el material. Por ejemplo, la zeolita beta en el ejemplo 4 con el 1,0% de Fe tiene áreas de pico de 40 y 47 unidades de área (unidades KM x nm) a 209 y 228 nm, respectivamente, y una conversión de NO<sub>x</sub> del 38% a 200°C. La zeolita beta en el ejemplo 4 con el 1,7% de Fe tiene áreas de pico de 55 y 73 unidades KM x nm a 209 y 228 nm, respectivamente, y una conversión de NO<sub>x</sub> del 55%. La zeolita beta en el ejemplo 4 con el 2,0% de Fe tiene áreas de pico de 87 y 101 unidades KM x nm a 209 y 228 nm, respectivamente, y una conversión de NO<sub>x</sub> del 84%. El aumento en la conversión de NO<sub>x</sub> se produce simultáneamente al aumento en las áreas de pico a 209 y 228 nm, lo que sugiere que estas bandas se asocian con los sitios activos para la SCR con NH<sub>3</sub> en estos materiales.

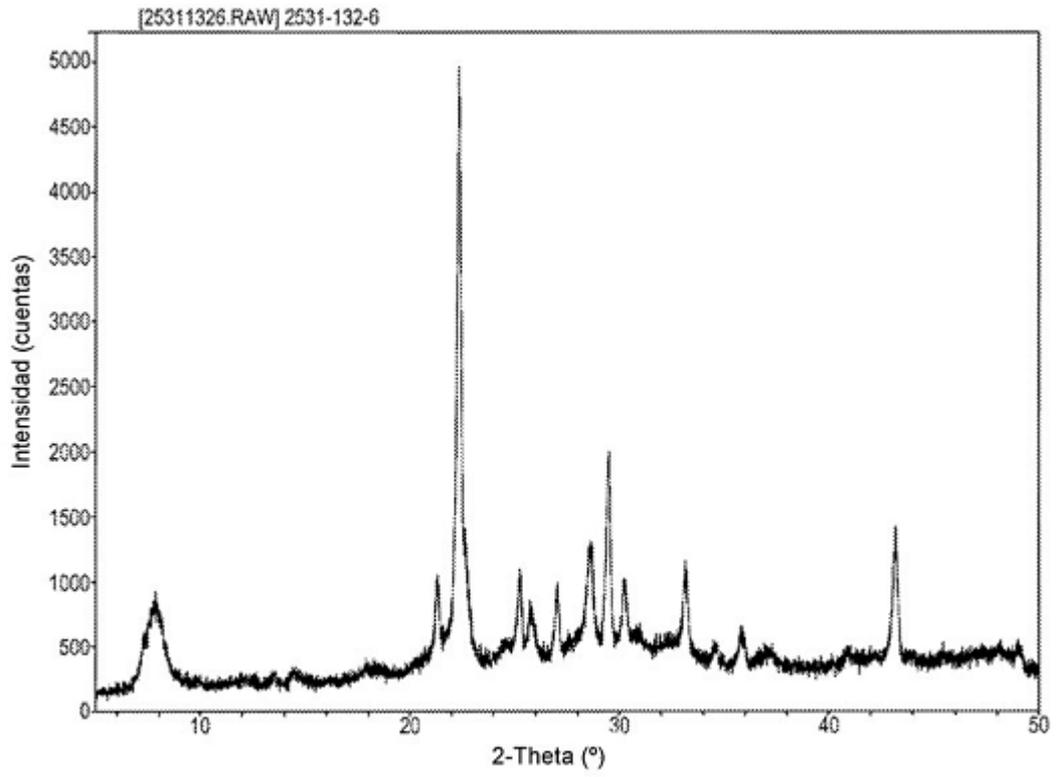
A menos que se indique de otro modo, ha de entenderse que todos los números que expresan cantidades de componentes, condiciones de reacción, etcétera, usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se trata de obtener mediante la presente invención.

## REIVINDICACIONES

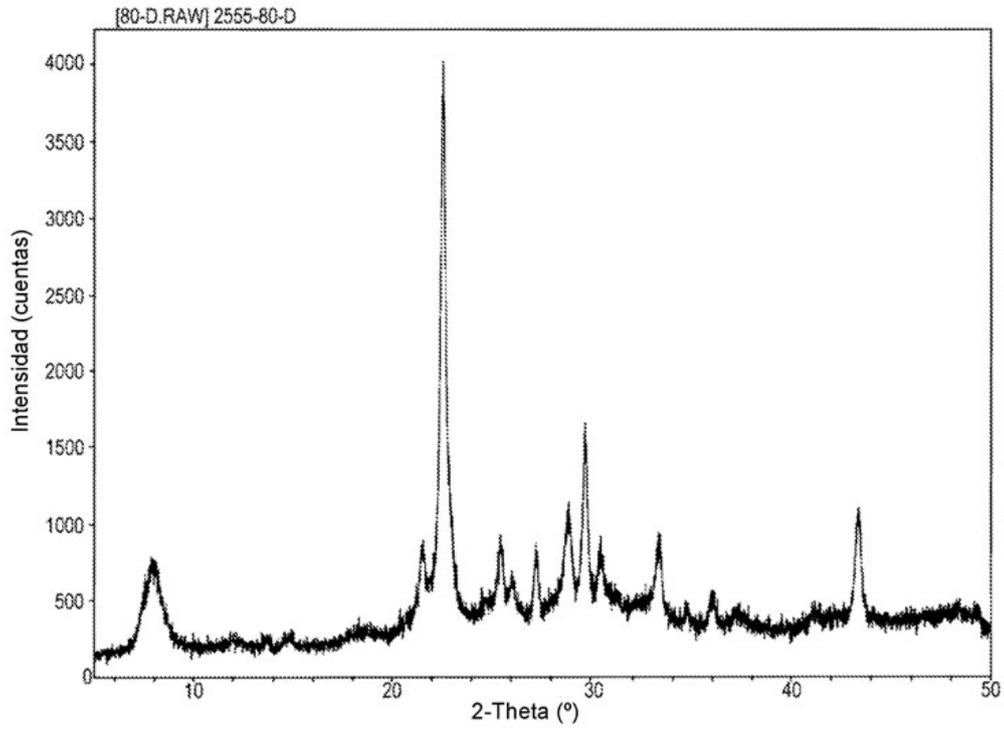
- 5 1. Zeolita beta que contiene metal, libre de componentes orgánicos con una razón molar de sílice con respecto a alúmina (SAR) que oscila entre 5 y 20, en la que dicho metal comprende hierro en una cantidad de al menos el 1,0% en peso, en el que al menos el 60% del hierro está presente como catión aislado en el sitio sometido a intercambio.
2. Zeolita beta que contiene metal, libre de componentes orgánicos según la reivindicación 1, con la condición de que si dicha zeolita beta contiene algún agente director de estructura (SDA) orgánico dentro de la estructura de poros se originó a partir del material simiente durante la síntesis.
- 10 3. Zeolita beta que contiene metal según la reivindicación 1, en la que dicho metal comprende hierro en una cantidad que oscila entre el 1,0 y el 10% en peso.
4. Zeolita beta que contiene metal según la reivindicación 1, en la que la SAR oscila entre 5 y 11.
5. Zeolita beta que contiene metal según la reivindicación 1, que presenta una conversión de NO<sub>x</sub> de al menos el 40% a 200°C para la reducción catalítica selectiva con un compuesto generador de amoniaco tras la exposición a 700°C durante 16 h en presencia de hasta el 10% en volumen de vapor de agua.
- 15 6. Método de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno en gas de escape, comprendiendo dicho método:  
poner en contacto al menos parcialmente dichos gases de escape con un artículo que comprende una zeolita beta que contiene metal, libre de componentes orgánicos, en el que dicho metal comprende hierro en una cantidad de al menos el 0,5% en peso, en el que al menos el 60% del hierro está presente como catión aislado en el sitio sometido a intercambio.
- 20 7. Método según la reivindicación 6, en el que dicha zeolita beta que contiene metal, libre de componentes orgánicos tiene una razón molar de sílice con respecto a alúmina (SAR) que oscila entre 5 y 20.
8. Método según la reivindicación 6, con la condición de que si dicha zeolita beta contiene algún agente director de estructura (SDA) orgánico dentro de la estructura de poros se originó a partir del material simiente durante la síntesis.
- 25 9. Método según la reivindicación 6, en el que dicha etapa de puesta en contacto se realiza en presencia de amoniaco, urea o un compuesto generador de amoniaco, o un compuesto hidrocarbonado.
10. Método según la reivindicación 6, en el que dicho hierro se introduce mediante intercambio iónico sólido o en fase líquida, impregnación, o se incorpora mediante síntesis directa.
- 30 11. Método según la reivindicación 6, en el que dicho hierro comprende una cantidad que oscila entre el 1,0 y el 10 por ciento en peso del peso total de dicho material.
12. Método según la reivindicación 6, en el que dicha zeolita beta tiene un tamaño de cristal mayor que 0,1 μm (0,1 micrómetros).
- 35 13. Método según la reivindicación 6, en el que dicho artículo está en forma de un cuerpo con canales o de conformación alveolar; un lecho compacto; un lecho compacto que comprende esferas, bolas, microgránulos, pastillas, productos extruidos, otras partículas, o combinaciones de los mismos; microesferas; o piezas estructurales en forma de placas o tubos; en el que dicho cuerpo con canales o de conformación alveolar o las piezas estructurales se forman mediante extrusión de una mezcla que comprende la zeolita beta.
- 40 14. Método de síntesis de zeolita beta que contiene hierro, con una razón molar de sílice con respecto a alúmina (SAR) que oscila entre 5 y 20, sin agente director estructural (SDA) orgánico, excluyendo cualquier material simiente, en el que dicha zeolita beta tiene una utilización de sílice mayor que el 30 por ciento de la mezcla de síntesis,  
en el que dicho hierro está presente en una cantidad de al menos el 1,0% en peso, y al menos el 60% de dicho hierro está presente como catión aislado en el sitio sometido a intercambio.
- 45



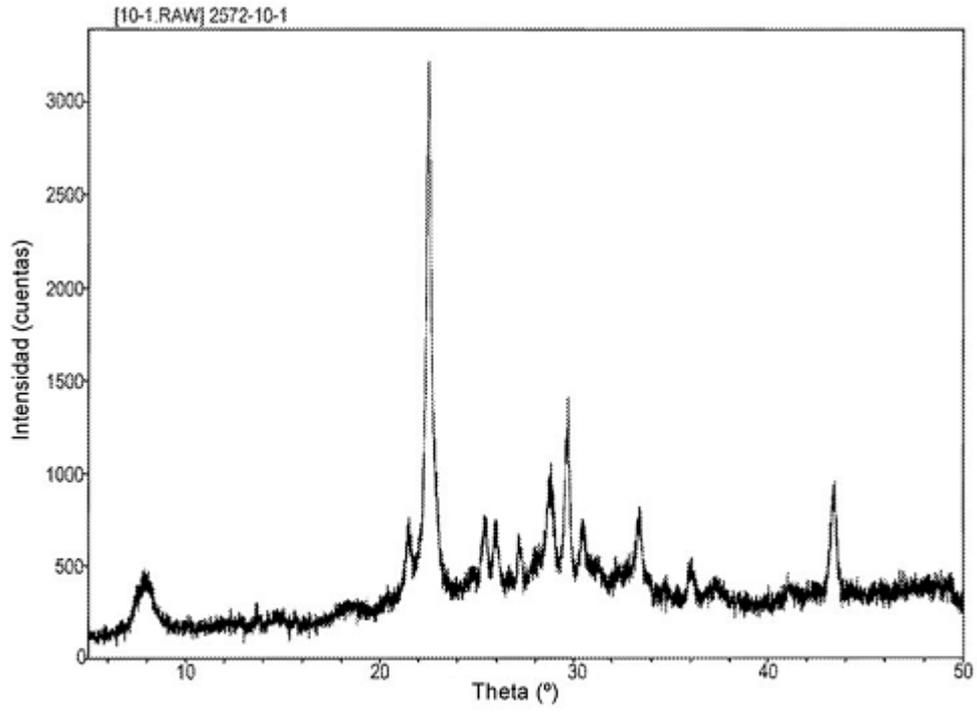
**Figura 1**



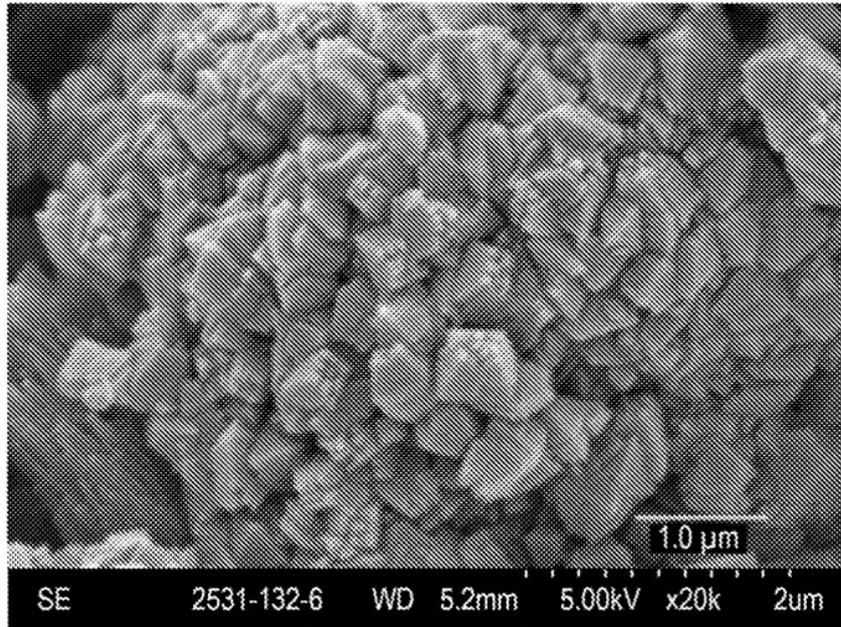
**Figura 2**



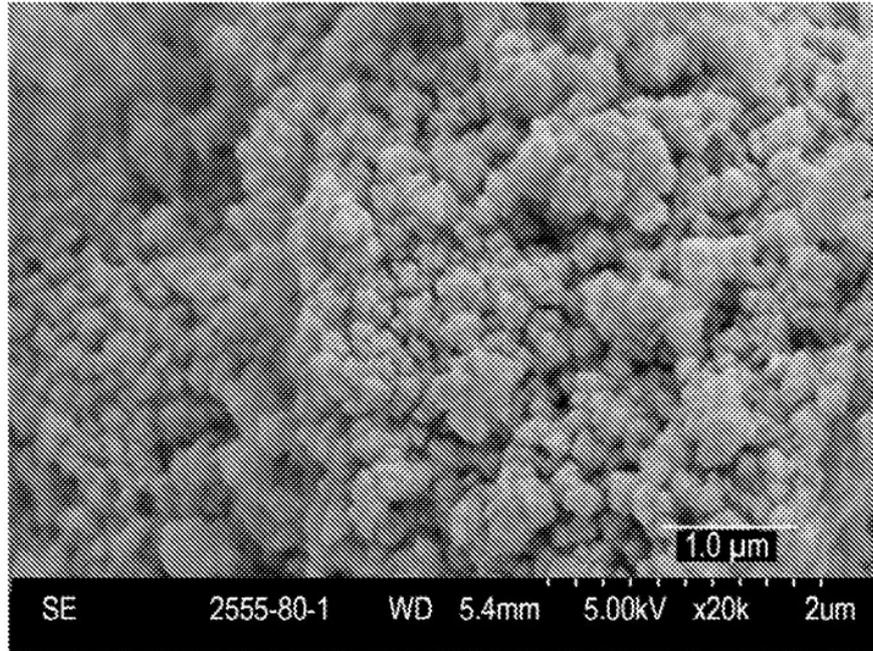
**Figura 3**



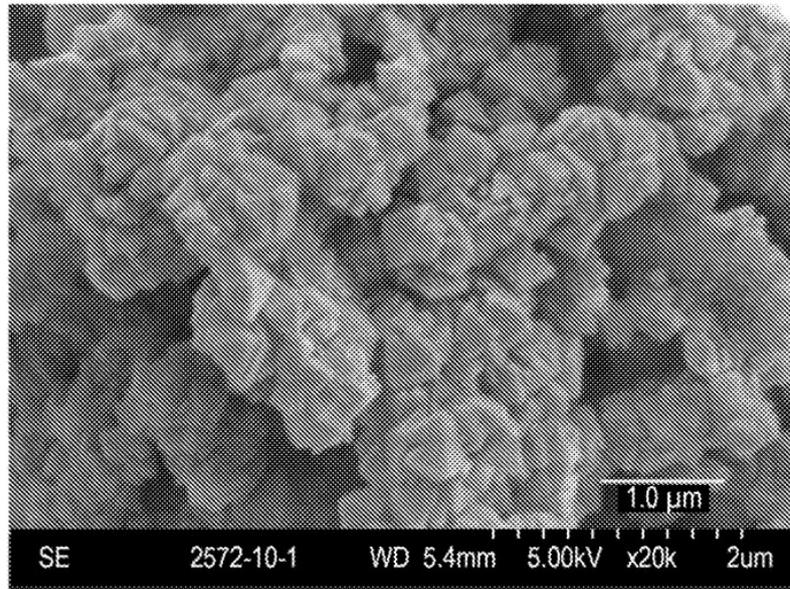
**Figura 4**



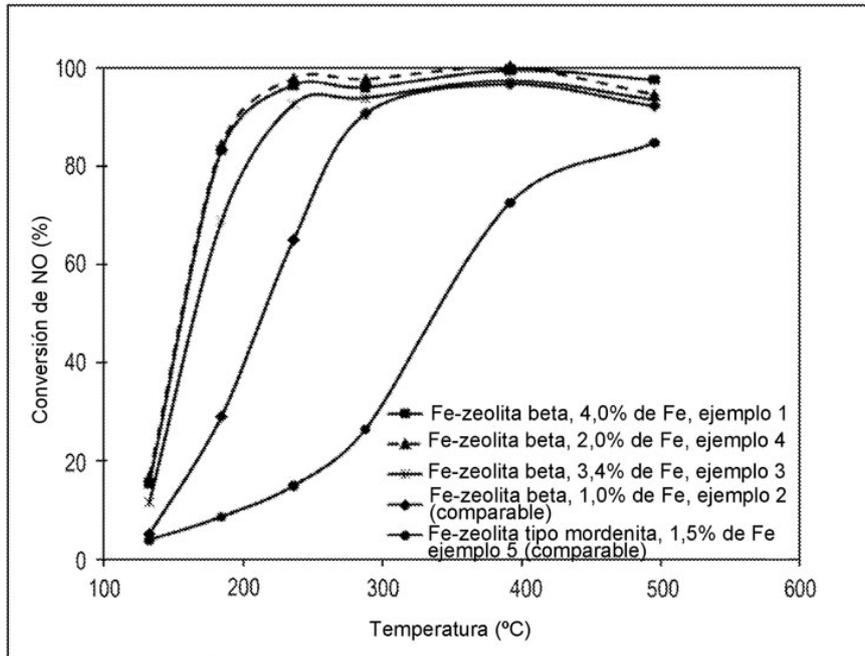
**Figura 5**



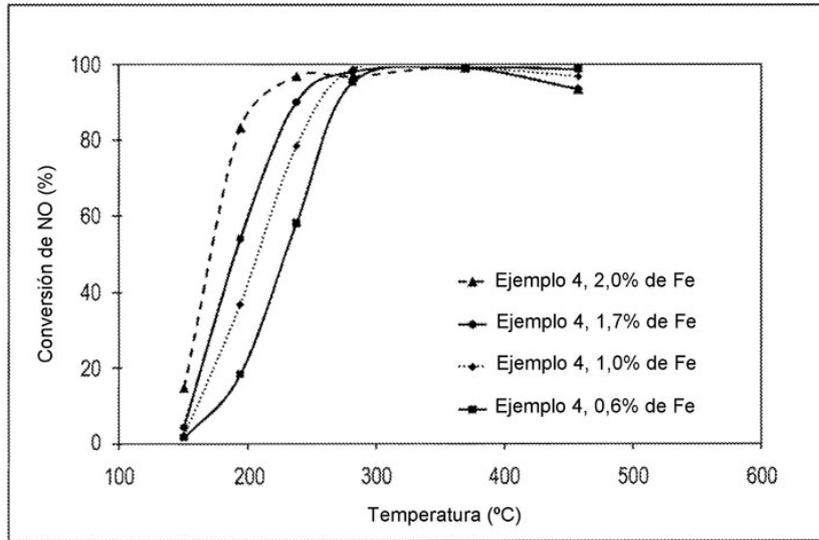
**Figura 6**



**Figura 7**



**Figura 8**



**Figura 9**

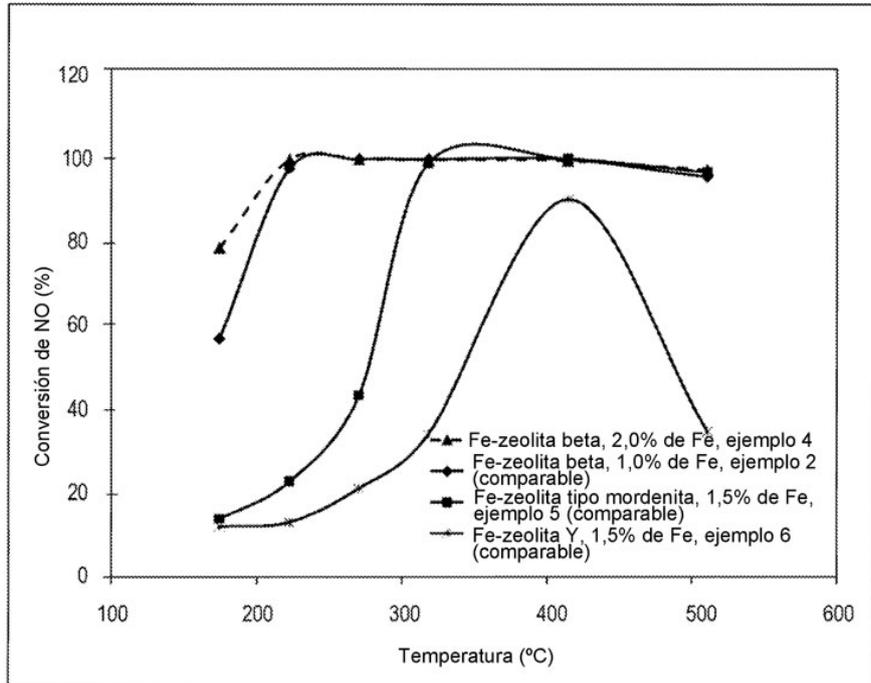
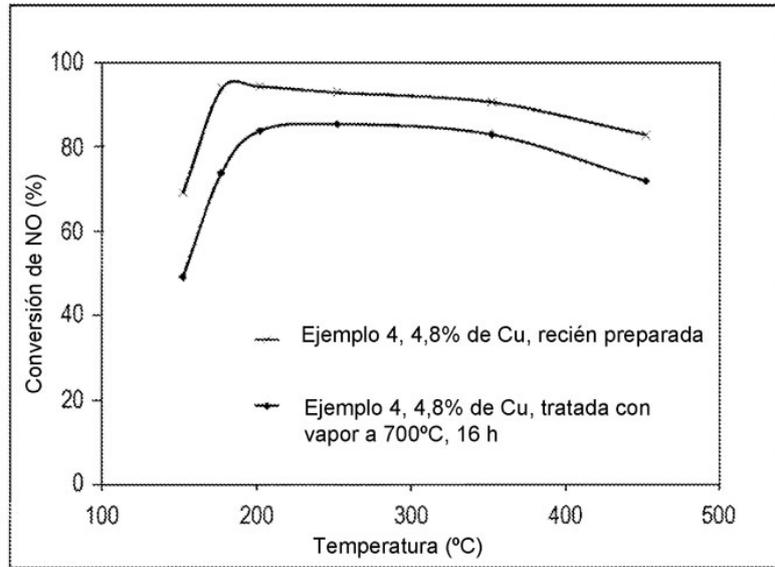
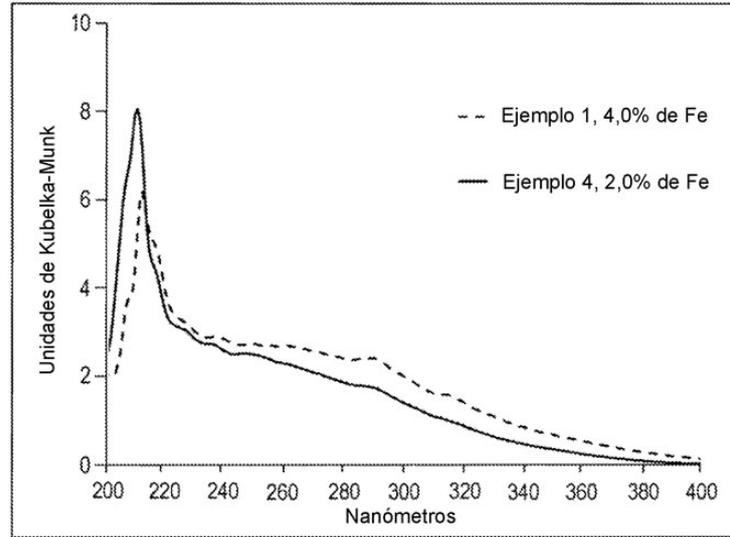


Figura 10



**Figura 11**



**Figura 12**

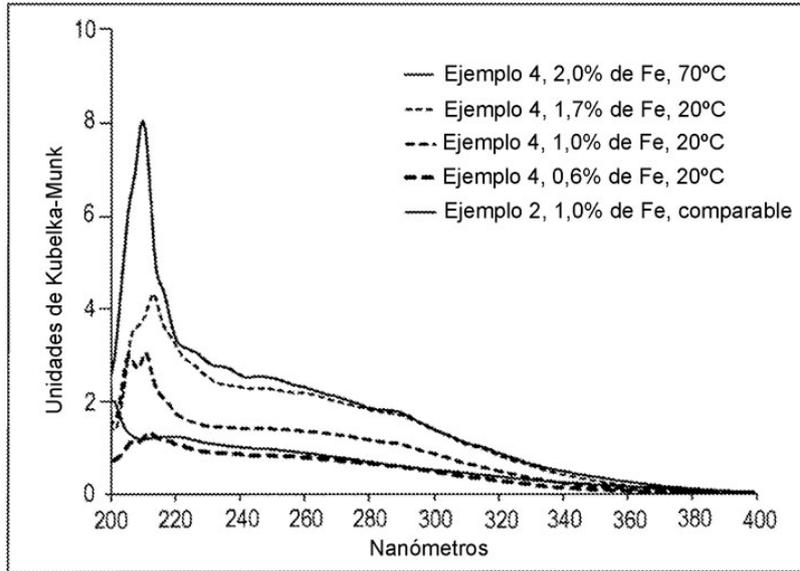


Figura 13