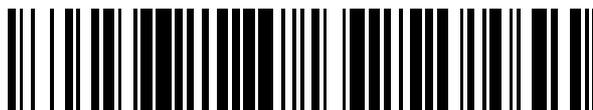


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 714**

51 Int. Cl.:  
**B01D 53/86** (2006.01)  
**B01J 23/42** (2006.01)  
**B01J 29/76** (2006.01)  
**B01J 29/68** (2006.01)  
**B01J 29/74** (2006.01)  
**B01J 35/04** (2006.01)  
**B01J 37/30** (2006.01)  
**B01J 29/67** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09788224 .5**  
96 Fecha de presentación: **10.07.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2358465**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.08.2011**

54 Título: **Procedimiento para la descomposición de N<sub>2</sub>O, catalizador para el mismo, y preparación de este catalizador**

30 Prioridad:  
**11.07.2008 NL 2001788**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.10.2012**

73 Titular/es:  
**Stichting Energieonderzoek Centrum Nederland  
Westerduinweg 3  
1755 LE Petten, NL**

72 Inventor/es:  
**PIETERSE, Johannes Alouisius Zacharias**

74 Agente/Representante:  
**Curell Aguilá, Mireia**

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).

ES 2 388 714 T3

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la descomposición de  $N_2O$ , catalizador para el mismo, y preparación de este catalizador.

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la descomposición catalítica de  $N_2O$  en un gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$ . La invención se refiere también a un catalizador para éste, así como a la preparación de este catalizador.

10

**Antecedentes**

El óxido de dinitrógeno o gas de la risa ( $N_2O$ ) contribuye considerablemente al efecto invernadero y presenta un potencial de calentamiento global elevado (medición de cuánto contribuye una molécula al efecto invernadero en comparación con una molécula de  $CO_2$ ). Durante los últimos años se ha desarrollado una reglamentación para reducir la emisión de gases de efecto invernadero. Se han identificado varias fuentes importantes de emisiones de  $N_2O$ : la industria agrícola, la producción industrial de los precursores del nailon (ácido adipídico y caprolactamo), la producción de ácido nítrico, y vehículos a motor equipados con catalizadores de tres vías.

15

Se pueden utilizar diferentes técnicas catalíticas y no catalíticas para producir un gas de la risa inocuo. Algunos catalizadores son conocidos por ejemplo por la descomposición o conversión catalítica de  $N_2O$  en  $N_2$  y  $O_2$  (por ejemplo, la solicitud JP nº Hei-06-154611, que describe catalizadores como vehículos, con metales de transición y metales nobles). Sin embargo, esta reacción con catalizadores según se reivindica en la técnica anterior está inhibida en gran parte por la presencia de oxígeno y agua, que tiene lugar en los gases residuales de prácticamente todas las fuentes de  $N_2O$  mencionadas anteriormente.

20

25

Otro ejemplo se describe en el documento WO 2005/110582. Este documento describe un procedimiento para descomposición catalítica de  $N_2O$  en un gas que contiene  $N_2O$  en presencia de un catalizador, en el que el catalizador contiene una zeolita que se carga con el primer metal seleccionado de entre un grupo de metales nobles que comprende rutenio, rodio, paladio, plata, renio, osmio, iridio, platino y oro, y con un segundo metal seleccionado de entre un grupo de metales de transición que comprende cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre, y en el que el procedimiento de la carga de la zeolita con los metales se realiza mediante la carga primero de la zeolita con el metal noble y después con el metal de transición.

30

La reducción selectiva del catalizador es una alternativa prometedora. En la literatura se conocen varios catalizadores para la reacción de  $N_2O$  con agentes reductores como los alquenos ( $C_nH_{2n}$ ), los alcoholes o el amoníaco. La adición de hidrocarburos saturados ( $C_nH_{2n+2}$ ) es preferible técnica y económicamente para la utilización de los agentes reductores mencionados anteriormente. El gas natural ( $CH_4$ ) y el LPG (una mezcla de  $C_3H_8$  y  $C_4H_{10}$ ) resultan interesantes en esta conexión.

35

40

**Sumario de la invención**

Una desventaja del procedimiento que implica utilizar catalizadores que pueden reducir el  $N_2O$  con la ayuda de hidrocarburos es que se necesitan instalaciones adicionales para los hidrocarburos, y que se pueden liberar hidrocarburos y/o CO. Desde el punto de vista medioambiental, frecuentemente se utiliza un catalizador adicional para evitar la emisión de hidrocarburos.

45

Otra desventaja de muchos catalizadores conocidos utilizados para la descomposición de  $N_2O$  es que son habitualmente inestables y/o se desactivan en presencia de gases como  $NO_x$  [ $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$  ( $x=3/2$ ), etc.],  $O_2$  y  $H_2O$ . Sin embargo, estos gases están prácticamente siempre presentes en situaciones prácticas, como cuando se descompone el  $N_2O$  de los gases residuales.

50

Otra desventaja más de los catalizadores como se reivindica según la técnica anterior es que a veces se pueden obtener sólo mediante procesos relativamente complicados o en cualquier caso procedimientos con múltiples etapas.

55

Por consiguiente, el objetivo de la invención consiste en proporcionar un procedimiento alternativo para la descomposición catalítica de  $N_2O$ , también en presencia de  $NO_x$ , en el que las desventajas anteriores son eliminadas ya sea parcialmente o preferentemente por completo. Otro objetivo de la invención consiste en proporcionar un catalizador para su utilización en este procedimiento, así como un procedimiento para la preparación de este catalizador.

60

Los catalizadores según la invención garantizan una correcta conversión de  $N_2O$  incluso a bajas temperaturas, son estables durante la reacción de descomposición (descomposición de  $N_2O$  en  $N_2$  y  $O_2$ ) y también garantizan una correcta conversión y presentan una buena estabilidad cuando el gas que contiene  $N_2O$  también contiene otros gases (como  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ , etc. así como  $O_2$  y  $H_2O$ ). Sorprendentemente, se ha descubierto que la colocación

65

simultánea de dos metales catalíticamente activos en una sola etapa de preparación garantiza una mejor conversión de  $N_2O$  que un catalizador similar que presenta las mismas concentraciones de los dos metales catalíticamente activos (M1 y M2) pero que se prepara secuencialmente en dos etapas. También resulta ventajoso que no se deba añadir ningún hidrocarburo al gas que contiene  $N_2O$ . Por consiguiente, estos catalizadores son sumamente adecuados para la descomposición de  $N_2O$ . Por último, la carga simultánea representa una ventaja sobre la carga secuencial.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la descomposición catalítica de  $N_2O$  en un gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  en presencia de un catalizador, en el que el procedimiento de un gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  se pone en contacto con el catalizador, en el que el catalizador comprende una zeolita que se carga con un primer metal seleccionado de entre un grupo de metales nobles que comprende rutenio, rodio, paladio, plata, renio, osmio, iridio, platino y oro, y en particular de entre un grupo de metales nobles que comprende rutenio y platino, y con un segundo metal seleccionado entre un grupo de metales de transición que comprende cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre, especialmente hierro, en el que la zeolita se selecciona en particular de entre un grupo que comprende FER (ferrierita) y BEA (zeolita beta), y en el que la carga de la zeolita con los metales se realiza cargando la zeolita simultáneamente con el metal noble y el metal de transición. El y el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  se pueden poner en contacto con el catalizador en un reactor (o cámara de reacción), que contiene el catalizador.

La invención también proporciona un procedimiento para la preparación de un catalizador para la descomposición catalítica de  $N_2O$  y en un gas que contiene un  $N_2O$  y  $NO_x$ , en el que el catalizador contiene una zeolita y en el que la preparación del catalizador implica la carga simultánea de la zeolita con un primer metal seleccionado de entre un grupo de metales nobles que comprende rutenio, rodio, paladio, plata, renio, osmio, iridio, platino y oro, en particular de entre un grupo de metales nobles que comprende rutenio y platino, y con un segundo metal seleccionado de entre un grupo de metales de transición que comprende cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre, especialmente hierro.

Además, la invención también proporciona un catalizador que se puede obtener mediante este procedimiento, y que contiene, por ejemplo, 0,00001-4% en peso total del primer metal y 0,1-10% en peso total del segundo metal, y que también comprende la utilización de este catalizador para la descomposición de  $N_2O$ . En particular, el catalizador contiene Fe, Pt-BEA, es decir, una zeolita que se ha cargado con hierro y platino.

### Descripción de la invención

El gas que contiene  $N_2O$  puede ser, por ejemplo, un gas residual de la síntesis de ácido nítrico o, por ejemplo, un gas residual que se libera en la producción de los precursores de nailon. El gas también puede contener oxígeno y/o agua. A diferencia de la mayoría de catalizadores descritos en la técnica anterior, el catalizador descrito en la presente invención pierde una parte de la actividad o nada en presencia de oxígeno, agua o ambos. Este es el caso en particular si el agua está presente en una cantidad de hasta aproximadamente 5-10% en volumen (es decir, % en volumen; % en volumen se refiere al volumen del gas que contiene  $N_2O$ , que incluye uno de entre  $NO_x$ ,  $O_2$  y  $H_2O$ , etc. que puedan estar presentes). El oxígeno puede estar presente en una cantidad, por ejemplo, de hasta aproximadamente 20%, por ejemplo, 0,5-20% en volumen. El  $NO_x$  también puede estar presente, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 10 ppm al 5% de  $NO_x$ , por ejemplo, 10 ppm al 1% en volumen de  $NO_x$ . En particular, el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  presenta una proporción de  $N_2O/NO_x$  dentro de un intervalo de 1-10.000 mol/mol, especialmente 1-1.000 mol/mol.

En el caso de una de las formas de realización, la invención se refiere por tanto a un procedimiento en el que el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  también contienen oxígeno y/o agua. Por consiguiente, el término "el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$ " significa en el contexto de la invención que el gas contiene en cualquier caso  $N_2O$  y  $NO_x$ , y que también puede contener otros gases, como  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ , etc. Este gas (o mezcla gaseosa) se puede poner en contacto con un catalizador del modo conocido por el experto en la materia. El término "descomposición de  $N_2O$  en un gas que contiene  $N_2O$ " significa que el  $N_2O$  que está presente en el gas es en cualquier caso descompuesto parcialmente en  $N_2$  y  $O_2$  (con la ayuda del catalizador como se describe en la invención).

En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la descomposición catalítica de  $N_2O$  en un gas que contiene  $N_2O$ , que comprende:

- el suministro de un catalizador, en el que el catalizador contiene una zeolita que se carga con un primer metal seleccionado de entre un grupo de metales nobles que comprende rutenio, rodio, paladio, plata, renio, osmio, iridio, platino y oro, en particular de entre un grupo de metales nobles que comprende rutenio y platino, y con un segundo metal seleccionado de entre un grupo de metales de transición que comprende cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre, especialmente hierro, y
- el suministro de un gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  y la conducción del gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  a través del espacio que contiene el catalizador, en el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$ , el espacio, o ambos se calientan si es necesario.

El catalizador es en particular una zeolita que se carga con un metal noble y un metal de transición, y que la carga de la zeolita con los metales se realiza cargando la zeolita simultáneamente con el metal noble y el metal de transición.

5 Si es necesario, la reacción de descomposición puede estar acompañada de un calentamiento de la carga a una temperatura a la que tenga lugar (completa o parcialmente) la descomposición de  $N_2O$ ; sin embargo, como es un gas residual, el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  puede ser que ya esté a la temperatura adecuada, o puede que se haya enfriado a la temperatura requerida. El espacio en cuestión es, por ejemplo, un reactor (o una cámara de reacción), conocido por el experto en la materia.

10 En la descripción de la invención,  $NO_x$  se define como un óxido de nitrógeno para el que  $x$  es 1 o superior, como  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ , etc. No comprende el  $N_2O$ , es decir, el gas de la risa. El  $NO$  está generalmente en equilibrio con los óxidos de nitrógeno por lo que  $x$  es superior a 1. Se ha descubierto que el catalizador según se describe en la invención es sumamente adecuado para la descomposición de  $N_2O$  en un gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  sin que su estabilidad resulte perjudicada por la posible presencia de  $NO$ ,  $NO_2$ , etc. (es decir,  $NO_x$ ). Por tanto, una de las formas de realización de la invención proporciona un procedimiento en el que el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  también contiene  $NO_x$ , en el que  $x$  es 1 o superior a 1, como por ejemplo,  $x = 1, 3/2, 2$ , etc. El gas por supuesto también puede contener unas combinaciones de estas especies como  $NO_x$ . En particular, el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  -contiene por lo menos  $N_2O$ ,  $NO$  y  $NO_2$ .

20 En particular, la presente invención se refiere a la descomposición de  $N_2O$ , en la que el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  básicamente no contiene hidrocarburos. El gas que contiene  $N_2O$  contiene preferentemente menos de 50 ppm de hidrocarburo, calculado en relación a la cantidad total del gas que contiene  $N_2O$ , o por ejemplo menos de 3% en volumen de hidrocarburo, calculado en relación a la cantidad total de  $N_2O$  en el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$ . Más particularmente, el gas no contiene básicamente ningún  $C_nH_{2n+2}$  (en el que  $n$  se selecciona preferentemente de entre 1-4, incluyendo todos los isómeros).

30 Las condiciones operativas del procedimiento para la descomposición catalítica de  $N_2O$  en un gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  dependerán de la aplicación en cuestión. El experto en la materia seleccionará generalmente el volumen del catalizador, la velocidad de flujo de gas, la temperatura, la presión, etc. de forma que se obtengan los mejores resultados en la conversión. Se obtienen buenos resultados por ejemplo, con un contenido de  $N_2O$  de aproximadamente 100 ppm o superior, por ejemplo aproximadamente 100-100.000 ppm de  $N_2O$  en el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$ . En la práctica, la cantidad de  $N_2O$  se situará generalmente entre aproximadamente 100 y 3.000 ppm en el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$ . El gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  se introduce preferentemente a una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) de aproximadamente 200-200.000  $h^{-1}$  y preferentemente 100-100.000  $h^{-1}$ , y que este valor se calcula en relación al volumen de catalizador que se utilice. La presión del gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  dependerá de la aplicación en cuestión y puede ser de aproximadamente 1-50 bar(a) y preferentemente de aproximadamente 1-25 bar(a) [bar(a) = bar atmósfera]. El procedimiento se puede realizar a una temperatura relativamente baja. La conversión de  $N_2O$  comienza a aproximadamente 300°C. Se puede obtener una conversión prácticamente completa a una temperatura de aproximadamente 375°C, en función de las condiciones, como la velocidad espacial del gas, el volumen del catalizador, la carga del catalizador, etc. La reacción se realiza preferentemente a una temperatura de entre 300 a 600°C, o entre 350 y 600°C, y más preferentemente entre 350 y 500°C.

45 El procedimiento según se describe en la invención se puede utilizar para por ejemplo la reducción catalítica de  $N_2O$  liberado por equipos de emergencia generadores de energía, por motores a gas, instalaciones para la producción de ácido nítrico, el  $N_2O$  que se libera durante la producción de caprolactamo, o en la combustión de carbón en un lecho fluido, etc. Por consiguiente, la invención también se refiere a la utilización del catalizador según se describe en la invención, por ejemplo, para la descomposición catalítica de  $N_2O$ . El procedimiento según se describe en la invención también se puede utilizar en combinación con un catalizador para la eliminación de  $NO_x$ , que se libera por ejemplo en la producción industrial de ácido nítrico.

55 Las zeolitas utilizadas según se describe en la invención son, por ejemplo, las siguientes, que son conocidas por los expertos en la materia por sus abreviaturas (ver, por ejemplo, Atlas of Zeolite Framework Types, por Ch. Baerlocher, W. M. Meier y D. H. Olson, 2001, Elsevier Science, ISBN 0-444-50701-9): ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, \*BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, -CHI, -CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GME, GON, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, OFF, OSI, OSO, -PAR, PAU, PHI, PON, RHO, -RON, RSN, RTE, RTH, RUT, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SGT, SOD, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, -WEN, YUG y ZON. También se pueden utilizar combinaciones (cargadas) de zeolitas.

65 Las zeolitas preferidas son las basadas en silicón y aluminio y que presentan una proporción de Si/Al de 2-60, y preferentemente 2,5-30. Se obtienen buenos resultados, por ejemplo, con una zeolita seleccionada de entre un

grupo que comprende FAU, FER, CHA, MOR, MFI, BEA, EMT, CON, BOG y ITQ-7. En una forma de realización preferida, la invención se refiere a un procedimiento en el que la zeolita se selecciona de entre un grupo constituido por FER, CHA, MOR y BEA. Se utilizan especialmente BEA y/o FER, y más especialmente BEA.

5 Existen varias formas de preparar el catalizador según la invención. La zeolita se puede cargar mediante procedimientos que son bien conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, se prepara mediante impregnación húmeda [en la que el volumen de líquido con la sal (disuelta) es superior al volumen del poro de la zeolita], o se puede preparar mediante impregnación del volumen del poro, también conocido como impregnación en seco o humedad incipiente [en la que el volumen de líquido con la sal (parcialmente disuelta) es igual al volumen de poro de la zeolita]; o se puede preparar mediante intercambio de iones [intercambio en la fase líquida, en la que los metales que se han de intercambiar están disueltos por lo menos parcialmente en la fase líquida en forma de iones (o iones complejos), y en la que la zeolita se agita en el líquido con los iones que se han de intercambiar, como es conocido por el experto en la materia], o se prepara mediante CVD. La descomposición catalítica de  $N_2O$  en un gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  se lleva a cabo preferentemente con una zeolita que se carga con el primer y el segundo metal mediante intercambio de iones o impregnación y se utiliza para la descomposición catalítica de  $N_2O$  en un gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  después de estas u otras etapas opcionales adicionales, como secado, cribado y/o calcinación, aplicación a un vehículo, etc. En una forma de realización preferida, se utiliza un procedimiento en el que la zeolita se carga con el primer y el segundo metal mediante intercambio de iones.

20 En la presente invención, el metal utilizado es un elemento que es conocido por el experto en la materia como un metal (por ejemplo, metales de los Grupos 3-12 de la tabla Periódica según la nomenclatura de la IUPAC). En la invención, los metales de transición son metales de los Grupos 3-12 de la tabla Periódica (según la nomenclatura de la IUPAC), que también son conocidos como Grupos Ib, IIb-VIIb y VIII. El segundo metal es un metal de transición que no es un metal noble al mismo tiempo. Los metales nobles son los metales Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt y Au.

25 La carga de la zeolita implica generalmente la utilización de sales en solución (para el intercambio de iones), en las que el metal está presente en la forma iónica (normalmente en agua), o implica la utilización de soluciones [para la impregnación húmeda o del poro (humedad incipiente)], en la que el metal está presente como un ión en una solución y/o como un ión en un compuesto de sal. Puesto que es preferible utilizar el intercambio de iones (en la fase líquida) o la impregnación del volumen del poro, el catalizador -después de la preparación y antes de la calcinación- contiene generalmente una zeolita en la que el metal está presente en forma iónica (y está coordinado con Al). Después de la calcinación y/o durante la ejecución del procedimiento según la invención, parte del metal presente en forma iónica se puede convertir, en los lugares de intercambio, en el óxido y/o el metal, por ejemplo mediante la agrupación de las partículas. Este comportamiento de las zeolitas después del intercambio con metales es bien conocido por el experto en la materia. El término "metal" según la invención también significa ión metálico, y por ejemplo, después de la carga (la aplicación de los metales) la zeolita también puede contener óxidos de metal o sales de metal (por ejemplo, cloruros, oxiclорuros, nitratos, sulfatos, etc.).

40 La zeolita generalmente se seca después de la carga. Y después se puede calcinar. En lugar de calcinar (calentar en aire u oxígeno), también se puede reducir (calentar en una atmósfera reducida) o activar en una atmósfera inerte (calentar en una atmósfera inerte). El experto en la materia conoce estas operaciones como "procedimientos de modificación posteriores". La calcinación se lleva a cabo normalmente en aire a una temperatura de por ejemplo 400-550°C; la reducción se puede llevar a cabo con hidrógeno a una temperatura de por ejemplo 300-500°C; la activación inerte se puede provocar con la ayuda de nitrógeno, argón, helio, etc., a una temperatura de por ejemplo 45 aproximadamente 300-550°C. Estos procedimientos duran generalmente unas pocas horas.

Las formas de realización específicamente preferidas implican procedimientos y catalizadores según la invención en los que el segundo metal comprende Fe, y la zeolita comprende FER y/o BEA.

50 Los documentos DE 102006013234/WO 2007107371 describen un convertidor catalítico que se caracteriza por contener una composición que comprende paladio, platino, óxido de estaño, un vehículo de óxido y zeolita. Opcionalmente, el convertidor catalítico se puede saturar con óxidos de galio, indio o hierro. Estos documentos también describen un procedimiento para la producción del convertidor catalítico, su utilización para la extracción de contaminantes en motores de combustión interna de mezcla pobre y gases del tubo de escape, y para procedimientos para la extracción de contaminantes de los gases del tubo de escape de motores de combustión interna de mezcla pobre utilizando este convertidor catalítico, mediante la oxidación del monóxido de carbono y los hidrocarburos y extrayendo las partículas de hollín mediante oxidación. Sin embargo, esta tecnología no se refiere a la descomposición de  $N_2O$ . Además, estos documentos describen sistemas que pueden comprender otros metales no deseables.

60 En la presente invención, el catalizador puede comprender además un aglutinante, además de la zeolita cargada de metal, en el que el aglutinante preferentemente no se carga con los metales con los que se carga la zeolita. En otra forma de realización, el catalizador puede comprender además un aglutinante, además de la zeolita cargada de metal, en el que el aglutinante preferentemente no se carga con el primer y el segundo metal, en el que el primer metal se selecciona de entre un grupo de metales nobles que comprende rutenio, rodio, paladio, plata, renio, osmio, iridio, platino y oro, y en particular de entre un grupo de metales nobles que comprende rutenio y platino, y en el que

el segundo metal se selecciona de entre un grupo de metales de transición que comprende cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre, especialmente hierro. Preferentemente, el aglutinante no se carga con ninguno de estos metales, preferentemente con ningún metal, y se combina con la zeolita, después de que la zeolita se haya cargado según el procedimiento de la invención. Por consiguiente, el procedimiento para la preparación del catalizador puede comprender además la combinación del catalizador obtenido de esta forma con un aglutinante, en el que el aglutinante es preferentemente un aglutinante que no se carga con rutenio, platino y hierro, más preferentemente no se carga con ninguno de los primeros o segundos metales indicados en el presente documento.

La zeolita se puede, especialmente junto con un aglutinante, proporcionar con un soporte, como un monolito. Por consiguiente, la invención también se refiere a un soporte, como un monolito, que se proporciona con el catalizador. Por ejemplo, el catalizador se puede adherir al monolito. Por consiguiente, el procedimiento para la preparación del catalizador puede comprender además la combinación del catalizador obtenido de esta forma con un monolito. Preferentemente, el monolito es un monolito que no se carga con el primer y segundo metal, en el que el primer metal se selecciona de entre un grupo de metales nobles que comprende rutenio, rodio, paladio, plata, renio, osmio, iridio, platino y oro, y en particular de entre un grupo de metales nobles que comprende rutenio y platino, y en el que el segundo metal se selecciona de entre un grupo de metales de transición que comprende cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre, especialmente hierro. Preferentemente, el monolito no se carga con ninguno de estos metales, preferentemente, ningún metal. En una forma de realización, el monolito no se carga con rutenio, platino y hierro.

En una forma de realización específica, la zeolita se carga exclusivamente con el primer y el segundo metal, especialmente, con Fe y uno o más de entre Pt y Ru.

La invención también se refiere a un procedimiento y a un catalizador en el que la zeolita cargada con metales se selecciona de entre un grupo que comprende Fe,Rh-FER, Fe,Ir-FER, Fe,Ru-FER, Fe,Pt-FER, Fe,Pt-MOR, Fe,Rh-BEA, Fe,Ir-BEA, Fe,Ru-BEA y Fe,Pt-BEA, especialmente las variantes FER y BEA.

El catalizador según la invención comprende preferentemente una zeolita que contiene aproximadamente 0,00001-4% en peso del primer metal (0,00001% en peso es 10 ppm) y aproximadamente 0,1-10% en peso del segundo metal. Más especialmente, la zeolita contiene aproximadamente 0,01 a 0,5% en peso del primer metal y aproximadamente 0,5 a 4% en peso del segundo metal. Las combinaciones de "primeros metales" y las combinaciones de "segundos metales", etc. por supuesto también se pueden utilizar, como por ejemplo: Fe,Ir, Ru-FER, Co,Ni,Ir-MOR y Co,Ni,Rh,Os-MOR, etc. Unas primera y segunda operaciones de carga similares no excluye una o más operaciones de carga posteriores. Las nomenclaturas M2-M1-zeolita y M2,M1-zeolita indican respectivamente que la zeolita se carga primero con el primer metal (M1) y después con el segundo metal (M2), y que la zeolita se carga con los dos metales (M2,M1) simultáneamente. Preferentemente, sin embargo, la zeolita se carga por lo menos con Fe y con uno o más de Ru y Pt, y opcionalmente se carga (simultáneamente) con (exclusivamente) uno de los primeros y/o segundos metales indicados en el presente documento. Por consiguiente, el procedimiento también puede implicar la carga simultáneamente con uno o más metales diferentes (otro además de Fe y uno o más de Ru y Pt) seleccionados de entre el grupo constituido por rutenio, rodio, paladio, plata, renio, osmio, iridio, platino, oro, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre.

El catalizador según la invención contiene preferentemente sólo la zeolita en cuestión. En otra forma de realización, el catalizador comprende la zeolita y una determinada cantidad de un vehículo, por ejemplo, 0,1-50% en peso de bohemita, por ejemplo, en la forma de gránulos, o se aplica a un monolito, como es conocido por el experto en la materia. Las cantidades de los metales (primer metal y segundo metal) se calculan sobre la base de la cantidad de zeolita, y los metales están presentes sobre y en la zeolita.

Las sales bien conocidas, como por ejemplo los nitratos fácilmente solubles, se utilizan para el intercambio de iones. La zeolita utilizada puede estar en forma de H, Na, K o NH<sub>4</sub>, como por ejemplo NH<sub>4</sub>-BEA, H-FER, etc. El proceso de intercambio de iones continúa el tiempo necesario, o se repite las veces que sean necesarias, para garantizar que aproximadamente 0,00001-4% en peso del primer metal está presente en la zeolita. La zeolita también se puede cargar de otras formas (mediante impregnación del volumen poroso, etc.). Después, la zeolita se filtra, se lava y posiblemente se seca. Posteriormente, la zeolita se carga con 0,1-10% en peso del segundo metal. Esto se puede llevar a cabo mediante intercambio de iones (en la fase líquida) o mediante impregnación del volumen poroso (técnica de humedad incipiente), etc. (ver más arriba). La zeolita después se seca y si es necesario se calcina.

## Ejemplos

### Pruebas del instrumento

La descomposición catalítica de N<sub>2</sub>O (y posiblemente NO<sub>x</sub>) se estudió en un sistema experimental semiautomático. Los gases se introdujeron con la ayuda de controladores de flujo de masa (MFC), y se añadió agua con la ayuda de un saturador que se había situado a la temperatura correcta. Los tubos se calentaron a una temperatura de 130°C para evitar la condensación. Los experimentos se realizaron en un reactor de cuarzo con un diámetro interior de 0,6-1 cm, colocado en una estufa. La fracción de cribado de 0,25-0,5 mm del catalizador se colocó en una malla de

cuarzo. La fase gaseosa se sometió a un análisis cuantitativo mediante un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier Bomen MB100 (FTIR) calibrado acondicionado con un analizador de gases modelo 9100, o mediante un GC-TCD Perkin Elmer. El gas vehículo (equilibrio) en el ejemplo fue el N<sub>2</sub>.

- 5 Generalmente, la conversión de N<sub>2</sub>O se midió en función de la temperatura y en función del tiempo. El catalizador se calentó a 2 grados C/minuto hasta 260°C en aire para deshidratar el catalizador. Posteriormente, el catalizador se puso en contacto con la mezcla de reacción. A cada temperatura se permitió que el catalizador alcanzara un estado estable durante 15 minutos de tiempo de equilibrado después de los cuales se realizó la medición con FTIR (3 veces, intervalos de 5 minutos). Posteriormente, se aumentó la temperatura 10 grados C a 2 grados C/minuto y el procedimiento de medición se repitió hasta que se alcanzó la temperatura más elevada, 510 grados C.

### Ejemplo 1: Preparación de las zeolitas cargadas

Tabla 1: catalizadores preparados

15

Catalizador	Descripción
Cat 1	FeRuBEA
Cat 2	FeBEA
Cat 3	FeRUBEA2
Cat 4	FePtBEA
Cat 5	FeRuBEA3
Cat PA1	Fe-ZSM-5
Cat PA2	Ru-ZSM-5
Cat PA3	Fe-Ru-ZSM-5
Cat 6	FePtBEA sec.
Cat 8	FeRuBEA co.
Cat 9	FePtBEA co.
Cat 10	FePtPdSnBEA co.

#### Cat 1: Fe-Ru-BEA

- 20 Este catalizador se preparó mediante intercambio de coiones entre la Zeolyst BEA CP814 en la fase líquida y FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O y Ru(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> durante 16 horas a una temperatura de 80°C hasta que la zeolita se había cargado con 0,3% en peso de Ru y 0,7% en peso de Fe. Después, la zeolita se filtró, se lavó vigorosamente, y se secó a una temperatura de 80°C. El catalizador se calcinó *in situ* durante 5 horas a una temperatura de 550°C antes de la reacción.

25

#### Cat. 2: Fe-BEA (ref.)

- 30 Este catalizador se preparó mediante intercambio de iones entre la Zeolyst BEA CP814 en la fase líquida y FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O durante 16 horas a una temperatura de 80°C hasta que la zeolita se había cargado con 0,7% en peso de Fe. Después, la zeolita se filtró, se lavó vigorosamente, y se secó a una temperatura de 80°C. El catalizador se calcinó *in situ* durante 5 horas a una temperatura de 550°C antes de la reacción.

#### Cat 3: Fe-Ru-BEA2

- 35 Este catalizador se preparó mediante intercambio de coiones entre la Zeolyst BEA CP814 en la fase líquida y FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O y Ru(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> durante 16 horas a una temperatura de 80°C hasta que la zeolita se había cargado con 0,02% en peso de Ru y 0,7% en peso de Fe (mediante análisis de ICP). Después, la zeolita se filtró, se lavó vigorosamente, y se secó a una temperatura de 80°C. El catalizador se calcinó *in situ* durante 5 horas a una temperatura de 550°C antes de la reacción.

40

#### Cat 4: Fe-Pt-BEA

- 45 Este catalizador se preparó mediante intercambio de coiones entre la Zeolyst BEA CP814 en la fase líquida y FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O y Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> durante 16 horas a 80°C hasta que la zeolita se había cargado con 0,05% en peso de Pt y 0,7% en peso de Fe (mediante análisis de ICP). Después, la zeolita se filtró, se lavó vigorosamente, y se secó a una temperatura de 80°C. El catalizador se calcinó *in situ* durante 5 horas a una temperatura de 550°C antes de la reacción.

50

#### Cat 5: Fe-Ru-BEA3 (ref.)

Este catalizador se preparó mediante la carga secuencial de la zeolita con los metales catalíticamente activos. La Zeolyst BEA CP814 se sometió a intercambio de iones con Ru(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> en la fase líquida durante 16 horas a una

temperatura de 80°C. Después, la zeolita se filtró, se lavó vigorosamente, y se secó a una temperatura de 80°C. Después se cargó el catalizador Ru-BEA con 0,7% en peso de Fe (análisis IPC), utilizando  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . La carga de Ru llegó hasta 0,02% en peso (mediante análisis IPC). El catalizador se calcinó *in situ* durante 5 horas a una temperatura de 550°C antes de la reacción.

5

Cat PA1: Fe-ZSM-5 (ref.)

Este catalizador se preparó mediante intercambio iónico entre la zeolita ZSM-5 Alsi Penta SN27 en la fase líquida y  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  durante 16 horas a una temperatura de 80°C (que se calculó para proporcionar una carga de 2,5% en peso de Fe). Después, la zeolita se filtró, se lavó vigorosamente, y se secó a una temperatura de 80°C. El catalizador se calcinó *in situ* durante 5 horas a una temperatura de 550°C antes de la reacción.

10

Cat PA2: Ru-ZSM-5 (ref.)

Este catalizador se preparó mediante intercambio de iones entre la zeolita ZSM-5 Alsi Penta SN27 en la fase líquida y  $\text{Ru}(\text{NH}_4)_6\text{Cl}_3$  durante 16 horas a una temperatura de 80°C (que se calculó para proporcionar una carga de 0,3% en peso de Ru). Después, la zeolita se filtró, se lavó vigorosamente, y se secó a una temperatura de 80°C. El catalizador se calcinó *in situ* durante 5 horas a una temperatura de 550°C antes de la reacción.

15

20 Cat PA3: Fe-Ru-ZSM-5 (ref.)

Este catalizador se preparó mediante intercambio de coiones entre la zeolita ZSM-5 Alsi Penta SN27 en la fase líquida y  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ru}(\text{NH}_4)_6\text{Cl}_3$  durante 16 horas a una temperatura de 80°C (que se calculó para proporcionar una carga de 0,3% en peso de Ru y 2,5% en peso de Fe). Después, la zeolita se filtró, se lavó vigorosamente, y se secó a una temperatura de 80°C. El catalizador se calcinó *in situ* durante 5 horas a una temperatura de 550°C antes de la reacción.

25

Cat 6: FePtBEA sec.(ref.)

El catalizador se preparó con la ayuda de un intercambio secuencial de iones. Primero se intercambió la Zeolyst BEA CP814c con  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  durante 16 horas a una temperatura de 80°C, posteriormente se lavó, se filtró y se secó a una temperatura de 80°C. Después el Fe cargado Fe-BEA se intercambió con  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  durante 16 horas a una temperatura de 80°C para conseguir una carga de 0,50% en peso de Pt (análisis IPC) y 1,45% en peso de Fe (análisis IPC). Después, la zeolita se filtró, se lavó vigorosamente y se secó a una temperatura de 80°C. El catalizador se calcinó a una temperatura de 550°C antes de la reacción.

30

35

Cat 7: FePtBEA co.

El catalizador se preparó con la ayuda de un intercambio de coiones de la Zeolyst BEA CP814e con  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  durante 16 horas a una temperatura de 80°C, para conseguir una carga de 0,05% en peso de Pt (análisis IPC) y 1,45% en peso de Fe (análisis IPC). Después, la zeolita se filtró, se lavó vigorosamente, y se secó a una temperatura de 80°C. El catalizador se calcinó a una temperatura de 550°C antes de la reacción.

40

Cat 8: Fe-Ru-BEA co.

El catalizador se preparó con la ayuda de un intercambio de coiones de la Zeolyst BEA CP814e con  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ru}(\text{NH}_4)_6\text{Cl}_3$  durante 16 horas a una temperatura de 80°C, para conseguir una carga de 0,1% en peso de Ru (análisis IPC) y 1,45% en peso de Fe (análisis IPC). Después, la zeolita se filtró, se lavó vigorosamente, y se secó a una temperatura de 80°C. El catalizador se calcinó a una temperatura de 550°C antes de la reacción.

45

50

Cat 9: FePtBEA co.

El catalizador se preparó con la ayuda de un intercambio de coiones de la Zeolyst BEA CP814e con  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  durante 16 horas a una temperatura de 80°C, para conseguir una carga de 0,55% en peso de Pt (análisis IPC) y 0,60% en peso de Fe (análisis IPC). Después, la zeolita se filtró, se lavó vigorosamente, y se secó a una temperatura de 80°C. El catalizador se calcinó a una temperatura de 550°C antes de la reacción.

55

Cat 10: FePtPdSnBEA co.

El catalizador se preparó con la ayuda de un intercambio de coiones de la Zeolyst BEA CP814e con  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  durante 16 horas a una temperatura de 80°C, para conseguir una carga de 0,59% en peso de Pt (análisis IPC), 0,60% en peso de Fe (análisis IPC), 1,1% en peso de Pd y 1,1% en peso de Sn. Después, la zeolita se filtró, se lavó vigorosamente, y se secó a una temperatura de 80°C. El catalizador se calcinó a una temperatura de 550°C antes de la reacción.

60

65

**Ejemplo 2 (ejemplo de referencia): descomposición de N<sub>2</sub>O con la ayuda de ZSM-5, intercambiado con Fe, Fe/Ru y Ru**

5 Los catalizadores PA1-PA3, mencionados en el ejemplo 1, que son conocidos en la técnica anterior, se utilizaron para la descomposición de N<sub>2</sub>O bajo las condiciones descritas en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de reacción utilizadas en el ejemplo 2

Volumen	0,3 ml
Velocidad de flujo del gas	150 ml/min
GHSV	30.000 h <sup>-1</sup>
T	Variable
P	1 bar(a)
N <sub>2</sub> O	1.500 ppm
NO	200 ppm
H <sub>2</sub> O	0,5%
O <sub>2</sub>	2,5%
N <sub>2</sub>	Equil.

10 En este ejemplo se obtuvieron los resultados siguientes:

Tabla 3: Resultados obtenidos en el ejemplo 2

Temperatura,°C	Conversión (%) de N <sub>2</sub> O con Fe-Ru-ZSM-5 (Cat PA3)	Conversión (%) de N <sub>2</sub> O con Fe-ZSM-5 (Cat PA1)	Conversión (%) de N <sub>2</sub> O con Ru-ZSM-5 (Cat PA2)
367	6	8	9
377	10	9	11
387	16	14	15
396	23	22	17
406	33	32	25
415	45	45	32
425	59	56	41
434	73	68	48
444	85	79	60
454	93	88	75
463	97	94	83
473	100	98	93
482	100	100	98
491	100	100	100

15 Estos datos muestran que el intercambio de coiones (el intercambio simultáneo del primer y el segundo metal) en la fase líquida, con la zeolita ZSM-5, es decir, la carga simultánea de la zeolita con el Fe y el Ru apenas mejora el catalizador en comparación con la carga única de Fe-ZSM-5.

**Ejemplo 3: Descomposición de N<sub>2</sub>O con la ayuda de BEA, intercambiado con Fe/Ru y Fe**

20 El N<sub>2</sub>O se descompuso bajo las condiciones descritas en la tabla 4, utilizando los catalizadores 1 y 2 del ejemplo 1.

Tabla 4: Condiciones de reacción utilizadas en el ejemplo 3

Volumen	0,3 ml
Velocidad de flujo del gas	150 ml/min
GHSV	30.000 h <sup>-1</sup>
T	Variable
P	1 bar(a)
N <sub>2</sub> O	1.500 ppm
NO	200 ppm
H <sub>2</sub> O	0,5%
O <sub>2</sub>	2,5%
N <sub>2</sub>	Equil.

25 Los resultados obtenidos en este ejemplo se muestran continuación.

Tabla 5: resultados obtenidos en el ejemplo 3

Temperatura, °C	Conversión (%) de N <sub>2</sub> O con FeRu-BEA (Cat 1)	Temperatura, °C	Conversión (%) de N <sub>2</sub> O con FeBEA (Cat 2)
319	0	321	0
339	1	342	2
359	4	360	5
380	13	381	10
400	32	399	18
420	62	418	28
440	90	437	47
460	99	456	73
480	100	475	97
500	100	494	100

5 Los datos muestran que la carga simultánea (intercambio de coiones) de la zeolita con Fe y Ru proporciona un catalizador claramente mejorado en comparación con el de carga única análogo, Fe-BEA.

**Ejemplo 4: descomposición de N<sub>2</sub>O con la ayuda de BEA, intercambiado con Fe/Ru y Fe/Pt**

10 Para la descomposición se utilizaron los Catalizadores 3 y 4 bajo las condiciones descritas en la tabla 6.

Tabla 6: Condiciones de reacción utilizadas en el ejemplo 4

Volumen	0,1 ml
Velocidad de flujo del gas	100 ml/min
GHSV	60.000 h <sup>-1</sup>
T	490 grados C
P	1 bar(a)
N <sub>2</sub> O	1.500 ppm
NO	200 ppm
H <sub>2</sub> O	05%
O <sub>2</sub>	2,5%
N <sub>2</sub>	Equil.

Tabla 7: Resultados del ejemplo 4

15

Tiempo, horas	Conversión (%) de N <sub>2</sub> O con FePtBEA (Cat 4)	Tiempo, horas	Conversión (%) de N <sub>2</sub> O con FeRuBEA2 (Cat 3)
0	91	0	92
20	92	20	93
40	92	40	93
60	92	60	93
80	93	80	92
100	93	100	92
120	93	120	92
140	94	140	92
		160	92
		180	92
		200	93
		220	92
		230	92

20

Estos resultados muestran que la carga simultánea (intercambio de coiones) de la zeolita con Fe y Ru, o con Fe y Pt proporciona un catalizador de descomposición de N<sub>2</sub>O notablemente estable. Por consiguiente, la introducción del segundo metal presenta claramente un efecto de incremento de la actividad (ver ejemplo 3) sin reducir la estabilidad de la conversión de N<sub>2</sub>O.

**Ejemplo 5: descomposición de N<sub>2</sub>O con la ayuda de BEA, intercambiado con Fe/Ru mediante carga secuencial y carga simultánea.**

25 Se utilizaron los catalizadores 3 y 5 del ejemplo 1 para la descomposición de N<sub>2</sub>O bajo las condiciones descritas en la tabla 4.

Tabla 8: condiciones de reacción utilizadas en el ejemplo 5

Volumen	0,2 ml
Velocidad de flujo del gas	100 ml/min
GHSV	30.000 h <sup>-1</sup>
T	Variable
P	1 bar (a)
N <sub>2</sub> O	1.500 ppm
NO	200 ppm
H <sub>2</sub> O	0,5%
O <sub>2</sub>	2,5%
N <sub>2</sub>	Equil.

5 Los resultados obtenidos en este ejemplo se presentan a continuación.

Tabla 9: Resultados obtenidos en el ejemplo 5

Temperatura, °C	Conversión (%) de N <sub>2</sub> O con FeRuBEA2 (Cat 3)	Temperatura, °C	Conversión (%) de N <sub>2</sub> O con FeRuBEA3 (Cat 5)
317	3	318	2
346	5	348	2
365	7	367	3
385	12	387	6
405	22	406	14
424	40	426	31
443	66	445	53
463	89	465	80
482	98	484	97
501	100	503	100

10 Los resultados muestran que la carga simultánea (intercambio de coiones) de la zeolita con Fe y Ru proporciona un catalizador notablemente mejorado en comparación con la carga secuencial de FeRuBEA.

**Ejemplo 6: descomposición de N<sub>2</sub>O que utiliza Fe/Ru-ZSM-5 (PA3) y Fe/Ru-BEA (Cat 1) cointercambiado con Fe y Ru.**

15 Utilizando el catalizador PA3 del ejemplo 1, y el Cat 1 (Fe-Ru-BEA), se descompuso el N<sub>2</sub>O bajo las condiciones indicadas en la tabla 2. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Tabla 10: resultados del ejemplo 6

20

Temperatura, °C	Conversión (%) N <sub>2</sub> O Fe-Ru-ZSM-5 (Cat PA3)	Temperatura, °C	Conversión (%) N <sub>2</sub> O Fe-Ru-BEA (Cat 1)
396	23	400	32
415	45	420	62
444	85	440	90
463	97	460	99
491	100	480	100

25 Se concluyó que la carga simultánea de BEA con Fe y Ru proporciona un catalizador claramente mejorado en comparación con la carga simultánea de ZSM-5 con Fe y Ru. El efecto positivo de combinar Fe y Ru con un intercambio de coiones se constató para la zeolita BEA mientras que para la zeolita ZSM-5 la combinación de Fe y Ru con intercambio de coiones no mejoró significativamente la conversión de N<sub>2</sub>O en comparación a la Fe-ZSM-5 análoga (ver ejemplo 2). Claramente, la sinergia beneficiosa de Fe y Ru establecida por el intercambio de coiones de Fe y Ru es independiente del tipo de zeolita.

**Ejemplo 7: Estabilidad de la descomposición de N<sub>2</sub>O utilizando Fe/ru-ZSM-5 y Fe/Ru-BEA cointercambiadas con Fe y Ru.**

30

El N<sub>2</sub>O se descompuso utilizando el catalizador PA3 del ejemplo 1 y el catalizador 1 (Fe-Ru-BEA) bajo las condiciones indicadas en la tabla 12.

Tabla 12: Condiciones del ejemplo 7	Cat PA3: Fe-Ru-ZSM5	Cat 1: Fe-Ru-BEA
Volumen	0,3 ml	0,1 ml
Flujo del gas	150 ml/minuto	100 ml/minuto
GHSV	30.000 h <sup>-1</sup>	60.000 h <sup>-1</sup>
T	430°C	490°C
P	1 bar (a)	1 bar (a)
N <sub>2</sub> O	1.500 ppm	1.500 ppm
NO	200 ppm	200 ppm
H <sub>2</sub> O	0,5%	0,5%
O <sub>2</sub>	2,5%	2,5%
N <sub>2</sub>	bal.	bal.

Tabla 13: resultados del ejemplo 7:

Tiempo en flujo (horas)	Conversión (%) de N <sub>2</sub> O Fe-Ru-ZSM5 (Cat PA3)	Tiempo en flujo (horas)	Conversión (%) de N <sub>2</sub> O Fe-Ru-BEA (Cat 1)
0	64	0	92
10	61	20	93
20	59	40	93
40	57	60	93
50	55	80	92
		100	92
		120	92
		140	92
		160	92
		180	92
		200	93
		220	92
		230	92

5 Se concluyó que la BEA cargada simultáneamente con Fe y Ru proporciona una descomposición de N<sub>2</sub>O claramente más estable en comparación con la ZSM-5 cargada simultáneamente con Fe y Ru. La Fe-Ru-BEA muestra una conversión de N<sub>2</sub>O constante durante el tiempo del periodo de medición (en el presente ejemplo fue de 230 horas) mientras que Fe-Ru-ZSM-5 muestra una disminución constante de la conversión de N<sub>2</sub>O alcanzando aproximadamente un 10% a las 50 horas de flujo.

10 **Ejemplo 8: descomposición de N<sub>2</sub>O utilizando FERUBEA Co, con intercambio de coiones y FePtBEA Co., con intercambio de coiones con Fe y Pt.**

15 El N<sub>2</sub>O se descompuso utilizando el catalizador CAT 7, FePtBEA Co. y el catalizador CAT 8, FeRuBEA Co. bajo las condiciones indicadas en la tabla 13.

Tabla 13: condiciones del ejemplo 8

Volumen	0,3 ml
Flujo del gas	100 ml/minuto
GSHV	45.000 h <sup>-1</sup>
T	Variada
P	1 bar (a)
N <sub>2</sub> O	1.500 ppm
NO	100 ppm
N <sub>2</sub>	Equil.

20 Se obtuvieron los resultados siguientes:

Tabla 14: resultados del ejemplo 8:

Temperatura (°C)	Constante k de seudoprimer orden de la descomposición de N <sub>2</sub> O (mmol/ gPM.S.bar) FeRuBEA Co.	Temperatura (°C)	Constante k de seudoprimer orden de la descomposición de N <sub>2</sub> O (mmol/ gPM.S.bar) FePtBEA Co.
341	40	339	99
360	114	359	172
380	290	379	321

Temperatura (°C)	Constante k de seudoprimer orden de la descomposición de N <sub>2</sub> O (mmol/ gPM.S.bar) FeRuBEA Co.	Temperatura (°C)	Constante k de seudoprimer orden de la descomposición de N <sub>2</sub> O (mmol/ gPM.S.bar) FePtBEA Co.
400	481	398	624
419	1185	418	1204
439	2418	437	2442
458	4547	456	6185
478	5315	476	10765

La constante de la velocidad del pseudo-primer orden se define:

$$k = -(F/(m_{cat} \cdot p)) \cdot \ln(1-X)$$

5 en la que  $F$  es el flujo total,  $m_{cat}$  es la masa del PM (metal precioso, Pt y Ru respectivamente) en el catalizador,  $p$  es la presión total, y  $X$  es la conversión.

10 La velocidad constante compara la actividad real del catalizador más que la conversión. Se concluyó que el intercambio de coiones de la BEA cargada simultáneamente con Fe y Pt proporciona un catalizador claramente más activo en comparación con la BEA cargada simultáneamente con Fe y Ru.

**Ejemplo 9: descomposición de N<sub>2</sub>O utilizando Sec. FePtBEA, con intercambio secuencial y FePtBEA Co., con intercambio de coiones con Fe y Pt.**

15 El N<sub>2</sub>O se descompuso utilizando el catalizador Cat 6, sec. FePtBEA y el catalizador CAT 7, FePtBEA Co. bajo las condiciones indicadas en la tabla 14.

20 Tabla 14: condiciones del ejemplo 9

Volumen	0,3 ml
Flujo del gas	100 ml/minuto
GSHV	45.000 h <sup>-1</sup>
T	Variada
P	1 bar (a)
N <sub>2</sub> O	1.500 ppm
NO	100 ppm
N <sub>2</sub>	Equil.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

25 Tabla 15: resultados del ejemplo 9:

Temperatura (°C)	Constante k de pseudo-primer orden de la descomposición de N <sub>2</sub> O (mmol/ gPM.S.bar) Sec.FePtBEA	Temperatura (°C)	Constante de pseudo primer-orden de la descomposición k de N <sub>2</sub> O (mmolar/gPt.S.bar) FePtBEA Co.
342	17	339	99
362	31	359	172
382	60	379	321
401	118	398	624
421	229	418	1204
440	517	437	2442
460	1097	456	6185
480	2660	475	10765

La constante de la velocidad del seudoprimer orden se define:

$$k = -(F/(m_{cat} \cdot p)) \cdot \ln(1-X)$$

30 en la que  $F$  es el flujo total,  $m_{cat}$  es la masa de Pt en el catalizador,  $p$  es la presión total, y  $X$  es la conversión.

35 Se concluyó que el intercambio de coiones de la BEA cargada simultáneamente con Fe y Pt proporciona un catalizador claramente más activo en comparación con la BEA cargada secuencialmente con Ru y Fe.

**Ejemplo 10: descomposición de N<sub>2</sub>O utilizando FePtBEA Co. Y FePtPdSnBEA Co. con intercambio de Fe, Pt, Sn y Pd.**

5 El N<sub>2</sub>O se descompuso utilizando el catalizador 9, FePtBEA co. y el catalizador 10, FePtPdSnBEA Co. bajo las condiciones indicadas en la tabla 16.

Tabla 16: condiciones del ejemplo 10

Volumen	0,3 ml
Flujo del gas	100 ml/minuto
GSHV	45.000 h <sup>-1</sup>
T	Variada
P	1 bar (a)
N <sub>2</sub> O	1.500 ppm
NO	100 ppm
N <sub>2</sub>	bal.

10 Se obtuvieron los resultados siguientes:

Tabla 17: resultados del ejemplo 10:

Temperatura (°C)	Conversión (%) de N <sub>2</sub> O FePtBEA Co. (Cat 9)	Temperatura (°C)	Conversión (%) de N <sub>2</sub> O FePtPdSnBEA Co. (Cat 10)
342	10	340	4
362	17	360	7
382	31	380	11
401	51	399	20
421	75	419	35
440	96	438	56
460	100	458	79
480	100	477	97

15 Se concluyó que la BEA con intercambio de coiones cargada simultáneamente con Fe y Pt proporciona un catalizador de la conversión de N<sub>2</sub>O claramente mejorado en comparación con la BEA con coiones intercambiados cargada simultáneamente con Fe y Pt, Pd y Sn. Se ha especulado que durante el proceso de intercambio de iones de las sales de Fe, Pt, Pd y Sn la posición final y presumiblemente el estado de los sitios activos de Fe y Pt difieren de la situación obtenida con las sales de Fe y Pt solamente. La documentación sobre la descomposición de N<sub>2</sub>O muestra muchos ejemplos de la importancia de la posición y la naturaleza de los sitios activos de descomposición del N<sub>2</sub>O. En general, el intercambio simultáneo de la zeolita BEA con sales de elementos que no son Fe y uno o más de entre Pt y Ru, *junto* con las sales de Fe y uno o más de entre Pt y Ru puede ser perjudicial para la actividad de la conversión de descomposición de N<sub>2</sub>O.

25

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la descomposición catalítica de  $N_2O$  en un gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  en presencia de un catalizador, en el que el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  se pone en contacto con un catalizador, el catalizador contiene una zeolita que se ha cargado con un primer metal seleccionado de entre un grupo de metales nobles que comprende rutenio y platino, y con un segundo metal seleccionado de entre un grupo de metales de transición que comprende hierro, en el que la zeolita se selecciona de entre un grupo que comprende FER y BEA, y la carga de la zeolita con los metales se realiza cargando la zeolita con el metal noble y el metal de transición simultáneamente.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la zeolita se carga con los metales mediante el intercambio de iones.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer metal contiene rutenio.
- 15 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer metal contiene platino.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador contiene Fe,Pt-BEA.
- 20 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zeolita contiene 0,00001-4% en peso del primer metal y 0,1-10% en peso del segundo metal.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  se pone en contacto con el catalizador a una temperatura dentro del intervalo de 350 a 600°C.
- 25 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  presenta una proporción de  $N_2O/NO_x$  que se encuentra en del intervalo de 1 a 10.000 mol/mol.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas que contiene  $N_2O$  contiene asimismo oxígeno y/o agua.
- 30 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas que contiene  $N_2O$  básicamente no contiene hidrocarburo, preferentemente contiene menos de 50 ppm de hidrocarburo.
- 35 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que un catalizador es utilizado asimismo para eliminar  $NO_x$ .
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zeolita se carga exclusivamente con el primer metal y el segundo metal.
- 40 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador comprende una combinación de la zeolita y un aglutinante, en el que el aglutinante no se carga con rutenio, platino e hierro.
- 45 14. Procedimiento para la preparación de un catalizador para la descomposición catalítica de  $N_2O$  en un gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$ , en el que el catalizador contiene una zeolita seleccionada de entre un grupo constituido por FER y BEA, y la preparación del catalizador implica la carga simultánea de la zeolita con un primer metal seleccionado de entre un grupo de metales nobles constituido por rutenio y platino y con un segundo metal seleccionado de entre un grupo de metales de transición constituido por hierro; y en el que la zeolita se carga exclusivamente con el primer metal y el segundo metal.
- 50 15. Catalizador que se puede preparar mediante el procedimiento especificado en la reivindicación 14, en el que el catalizador contiene Fe,Pt-BEA.
- 55 16. Catalizador según la reivindicación 15, en el que la zeolita contiene 0,00001-4% en peso del primer metal y 0,1-10% en peso del segundo metal.