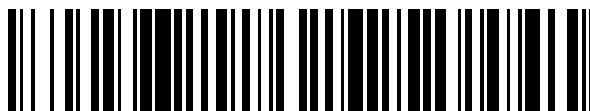


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 004**

51 Int. Cl.:

**C01B 37/00** (2006.01)  
**C01B 39/06** (2006.01)  
**B01J 37/03** (2006.01)  
**B01J 37/30** (2006.01)  
**B01D 53/94** (2006.01)  
**B01J 29/072** (2006.01)  
**B01J 35/04** (2006.01)  
**B01J 37/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2009 E 09749814 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2297036**

54 Título: **Procedimiento de síntesis directa de zeolitas que contienen Cu que tienen una estructura de CHA**

30 Prioridad:

**21.05.2008 EP 08156625**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.06.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**TRUKHAN, NATALIA;  
MÜLLER, ULRICH y  
BULL, IVOR,**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 465 004 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

Procedimiento de síntesis directa de zeolitas que contienen Cu que tienen una estructura de CHA

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de materiales zeolíticos sin fósforo que tienen una estructura de armazón de CHA y que contienen Cu, en el que dicho material zeolítico se obtiene en un procedimiento de una sola etapa. Esta etapa del procedimiento es una etapa de cristalización hidrotermal a la que se somete una solución acuosa que, aparte de los elementos tri- y/o tetravalentes usados normalmente como elementos de armazón de la estructura de zeolita, ya contiene todo el Cu necesario para la preparación de la zeolita de Cu final que tiene una estructura de armazón de CHA. En particular, la presente invención se refiere a dichos procedimientos para la preparación de materiales zeolíticos que tienen una estructura de armazón de CHA y que presentan un alto contenido de Cu, en los que los materiales obtenidos contienen preferentemente Si y Al y tienen una relación molar de Si:Al elevada.

15 Los materiales zeolíticos que tienen una estructura de armazón de chabasita (CHA) y que contienen cobre (Cu) son materiales que se usan ampliamente en áreas técnicas importantes reales, tales como en la industria del automóvil en la que los materiales se usan como catalizadores. Por lo tanto, estos materiales son de elevado interés económico y ecológico. Debido a las áreas técnicas mencionadas y a la necesidad resultante de cantidades elevadas de los materiales, existe una demanda creciente de procedimientos eficaces para la preparación de estos materiales.

20 Los tamices moleculares se clasifican en la Structure Commission de la International Zeolite Association de acuerdo con las reglas de la Comisión IUPAC sobre Nomenclatura de Zeolitas. De acuerdo con esta clasificación, a las zeolitas de tipo armazón y otros tamices moleculares microporosos cristalinos, para los que se ha establecido una estructura, se les asigna un código de tres letras y se describen en el Atlas de Zeolite Framework Types, 5ª edición, Elsevier, Londres, Inglaterra (2001). La chabasita es uno de los tamices moleculares para los que se ha establecido una estructura, y el material de este tipo de armazón se denomina CHA.

25 La patente de Estados Unidos N° 5.254.515 desvela silicatos cristalinos que contienen cobre. De acuerdo con el presente documento, los iones de cobre se aplican al material cristalino mediante intercambio iónico en el que los sitios de intercambio de iones tales como iones de metales alcalinos e iones de hidrógeno se reemplazan con iones de cobre mediante inmersión del silicato en una solución acuosa en la que se disuelve un mineral ácido tal como sulfato de cobre, nitrato de cobre, o, por ejemplo, acetato de cobre.

30 La patente de Estados Unidos N° 6.056.928 desvela catalizadores para la retirada de N<sub>2</sub>O que pueden ser zeolita beta, zeolita ZSM-5, mordenita o chabasita. Del mismo modo, se desvela que se pueden usar catalizadores que se basan en zeolitas que se han intercambiado con Cu, Co, Rh, Pd o Ir, por ejemplo. No se proporciona ningún ejemplo para una zeolita chabasita de Cu.

35 La patente de Estados Unidos N° 7.067.108 B2 desvela zeolitas de tipo armazón de chabasita. Estas zeolitas se preparan usando un material semilla específico, es decir un material cristalino que tiene un tipo de armazón distinto del tipo de armazón de chabasita, tal como el tipo AEI, el tipo LEV, o el tipo OFF. Se desvela que cualquier catión en el material de tipo armazón de chabasita sintetizado como tal se puede reemplazar al menos en parte mediante intercambio de iones con otros cationes.

40 La patente de Estados Unidos N° 6.974.889 B1 desvela un procedimiento para la fabricación de un tamiz molecular cristalino, tal como las zeolitas con el tipo de estructura CHA o LEV, que contienen fósforo en su armazón, en el que un tamiz molecular cristalino coloidal se usa como material semilla. Se desvela que la mezcla de síntesis puede contener una fuente de elementos metálicos, especialmente un metal del Grupo VIII, más especialmente níquel. De acuerdo con ejemplos, las relaciones molares habituales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la estructura de zeolita son aproximadamente 1:1. Este metal se calcula ventajosamente en una proporción molar como óxido con respecto a alúmina dentro del intervalo de 0,001 a 0,05, preferentemente de 0,005 a 0,01, es decir en relaciones molares muy bajas de óxido metálico : alúmina. De acuerdo con la patente de Estados Unidos N° 6.974.889 B1, otros metales adecuados del Grupo VIII incluyen Fe y Co, mientras que otros metales adecuados incluyen Mn, Cr, Cu, Zn, Mg, Ti, y Zr. No se proporciona ningún ejemplo con respecto a una zeolita de Cu, en particular zeolita chabasita de Cu.

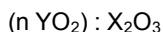
50 La patente de Estados Unidos N° 4.996.322 se refiere a la separación de amidas con tamices moleculares. De acuerdo con este documento, las zeolitas preferentes para esta separación son las zeolitas de los tipos A, X, Y, MFI y chabasita, y mordenita, siendo particularmente preferente la chabasita de calcio. En cuanto a las zeolitas chabasita, también se desvela la chabasita de Cu. Sin embargo, de acuerdo con la tabla 11 de la patente de Estados Unidos N° 4.996.322, la chabasita de cobre se prepara por intercambio de acetato de cobre de una zeolita sintética con una relación de Si : Al de 2:1.

55 La patente de Estados Unidos N° 4.544.538 describe una zeolita SSZ-13 cristalina preparada a partir de una solución acuosa que contiene fuentes de un óxido de metal alcalino, un compuesto patrón orgánico derivado de 1-adamantamina, 3-quinuclidinol y 2-exo-aminonorbornano, un óxido de aluminio o de galio y un óxido de silicio o de germanio.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento para la preparación de materiales zeolíticos que contienen Cu sin fósforo que tienen una estructura de armazón de CHA, en particular de materiales zeolíticos que contienen Cu sin fósforo que tienen una estructura de armazón de CHA que tienen un alto contenido de Cu.

- 5 Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento nuevo y eficaz para la preparación de materiales zeolíticos que contienen Cu sin fósforo que tienen una estructura de armazón de CHA, en el que el material zeolítico contiene Si y Al en una relación molar elevada de Si:Al y en el que el material zeolítico presenta, al mismo tiempo, un alto contenido de Cu.

10 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material zeolítico que contiene cobre que tiene una estructura de armazón de CHA y una composición que comprende la relación molar



en la que X es un elemento trivalente, Y es un elemento tetravalente, y en la que n es preferentemente al menos 10, más preferentemente al menos 15, comprendiendo el procedimiento

- 15 (i) preparación de una solución acuosa que contiene al menos una fuente para  $X_2O_3$  y al menos una fuente para  $YO_2$ , al menos un agente de dirección de estructuras adecuado para la preparación de un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de CHA, y al menos una fuente de Cu, en la que dicha solución acuosa no contiene una fuente de fósforo y tiene un contenido de metal alcalino de 1000 ppm o inferior;

- 20 (ii) cristalización hidrotérmica de la solución acuosa de acuerdo con (i) que no contiene una fuente de fósforo, obteniendo una suspensión que contiene el material zeolítico que contiene cobre que tiene una estructura de armazón de CHA, en la que el agente de dirección de estructuras es una mezcla de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio e hidróxido de benciltrimetilamonio o una mezcla de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio o una mezcla de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio e hidróxido de benciltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio, en la que la relación molar de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio a hidróxido de benciltrimetilamonio o a hidróxido de tetrametilamonio o a la suma de hidróxido de benciltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio está en el intervalo de 1 : 5 a 1 : 1.

La expresión "la solución acuosa no contiene una fuente de fósforo" tal como se usa en este contexto de la presente invención se refiere al hecho de que no se usa ningún compuesto que contenga fósforo como tal para la preparación para la solución acuosa de acuerdo con (i) que posteriormente se somete a cristalización hidrotérmica. Sin embargo, esta expresión no excluye dichas realizaciones en las que los materiales de partida que se describen explícitamente contienen determinadas cantidades de fósforo o de compuestos que contienen fósforo como impurezas. A modo de ejemplo, dichas impurezas por lo general están presentes en cantidades inferiores a 1000 ppm, preferentemente inferiores a 500 ppm, más preferentemente inferiores a 300 ppm.

### X e Y

35 De acuerdo con la etapa (i) de la presente invención, se pueden usar todas las fuentes concebibles para los elementos trivalentes X y los elementos de tetravalentes Y que pueden desarrollar la estructura zeolítica y que, como parte de esta estructura zeolítica, se denominan  $X_2O_3$  e  $YO_2$  en el contexto de la presente invención.

Preferentemente, el elemento trivalente X se selecciona entre el grupo que consiste en Al, B, In, G, y una mezcla de dos o más de los mismos.

40 En general, se pueden usar todas las fuentes adecuadas para  $B_2O_3$ . A modo de ejemplo, se pueden mencionar, boratos y/o ácido bórico, ácido metabórico, metaborato de amonio, y/o ésteres del ácido bórico tales como ácido éster de trietilo del ácido bórico o éster de trimetilo del ácido bórico.

En general, se pueden usar todas las fuentes adecuadas para  $In_2O_3$ . A modo de ejemplo, se pueden mencionar nitratos de In.

45 En general, se pueden usar todas las fuentes adecuadas para  $Ga_2O_3$ . A modo de ejemplo, se pueden mencionar nitratos de Ga.

En general, se pueden usar todas las fuentes adecuadas para  $Al_2O_3$ . A modo de ejemplo, se pueden mencionar aluminio metálico tal como aluminio en polvo, aluminatos adecuados tales como aluminatos de metales alcalinos, alcoholatos de aluminio tales como triisopropilato de aluminio e hidróxido de aluminio. De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, sin embargo, se usa una fuente de  $Al_2O_3$  que está libre de sodio, en particular libre de metales alcalinos. Son especialmente preferentes el hidróxido de aluminio,  $Al(OH)_3$ , y el triisopropilato de aluminio.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que la fuente para  $X_2O_3$ , en particular la fuente para  $Al_2O_3$  está libre de sodio, en particular libre de metales alcalinos.

De acuerdo con una realización especialmente preferente de la presente invención, el elemento trivalente X es Al, e incluso más preferentemente, no se usa otro elemento trivalente, siendo por lo tanto el Al el único elemento trivalente que construye la estructura de armazón zeolítico de CHA.

5 Preferentemente, el elemento tetravalente Y se selecciona entre el grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge, y una mezcla de dos o más de los mismos.

En general, se pueden usar todas las fuentes adecuadas para  $TiO_2$ . A modo de ejemplo, se pueden mencionar óxido de titanio o alcoholatos de titanio tales como tetraetoxititanato o tetraproxotitanato.

10 En general, se pueden usar todas las fuentes adecuadas para  $SnO_2$ . A modo de ejemplo, se pueden mencionar cloruros de estaño o compuestos de estaño metalorgánicos tales como alcoholatos de estaño o quelatos tales como acetilacetato de estaño.

En general, se pueden usar todas las fuentes adecuadas para  $ZrO_2$ . A modo de ejemplo, se pueden mencionar cloruro de circonio o alcoholatos de circonio.

En general, se pueden usar todas las fuentes adecuadas para  $GeO_2$ . A modo de ejemplo, se puede mencionar cloruro de germanio.

15 En general, se pueden usar todas las fuentes adecuadas para  $SiO_2$ . A modo de ejemplo, se pueden mencionar, silicatos, sílice, ácido silícico, sílice coloidal, sílice ahumada, tetraalcoxisilanos, hidróxidos de sílice, sílice o arcillas precipitadas. En este contexto, se puede usar tanto el denominado "dióxido de silicio procesado en húmedo" así como el denominado "dióxido de silicio procesado en seco". El dióxido de silicio coloidal está disponible en el mercado, entre otros, como Ludox<sup>®</sup>, Syton<sup>®</sup>, Nalco<sup>®</sup>, o Snowtex<sup>®</sup>. El dióxido de silicio "procesado en húmedo" está disponible en el mercado, entre otros, como Hi-Sil<sup>®</sup>, Ultrasil<sup>®</sup>, Vulcasil<sup>®</sup>, Santocel<sup>®</sup>, Valron-Estersil<sup>®</sup>, Tokusil<sup>®</sup> o Nipsil<sup>®</sup>. El dióxido de silicio "procesado en seco" está disponible en el mercado, entre otros, como Aerosil<sup>®</sup>, Reolosil<sup>®</sup>, Cab-O-Sil<sup>®</sup>, Fransil<sup>®</sup> o ArcSilica<sup>®</sup>. Se pueden mencionar tetraalcoxisilanos, tales como, por ejemplo, tetraetoxisilano o tetraproxosilano.

20 De acuerdo con realizaciones preferentes de la presente invención, se usa sílice o sílice coloidal procesada en seco. Si se usa sílice coloidal, es adicionalmente preferente que dicha sílice coloidal se establezca sin sodio, en particular sin metales alcalinos. De acuerdo con realizaciones incluso más preferentes en las que se usa sílice coloidal, la sílice coloidal usada como solución acuosa en (i) se estabiliza con amoníaco.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que la fuente para  $YO_2$ , en particular la fuente para  $SiO_2$  está libre de sodio, en particular libre de metales alcalinos.

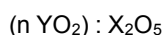
30 De acuerdo con una realización especialmente preferente de la presente invención, el elemento tetravalente Y es Si, e incluso más preferentemente, no se usa otro elemento tetravalente, siendo por lo tanto Si el único elemento tetravalente que construye la estructura de armazón zeolítico de CHA.

35 En consecuencia, de acuerdo con una realización especialmente preferente de la presente invención, X es Al e Y es Si, e incluso más preferentemente, no se usa otro elemento trivalente y tetravalente que construye la estructura de armazón zeolítico después de la cristalización hidrotérmica.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que X se selecciona entre el grupo que consiste en Al, B, In, G, y una mezcla de dos o más de los mismos; y en el que Y se selecciona entre el grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge, y una mezcla de dos o más de los mismos; siendo X preferentemente Al y siendo Y preferentemente Si.

40 En general, las fuentes para  $X_2O_3$  e  $YO_2$  se pueden usar en todas las cantidades concebibles y relaciones molares para la preparación de la solución acuosa en (i) con la condición de que en (ii), se obtenga una zeolita que contiene Cu que tenga una estructura de armazón de CHA.

45 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, la al menos una fuente para  $YO_2$  y la al menos una fuente para  $X_2O_3$  se usan en cantidades de modo que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presenta una relación molar



en la que n es al menos 10, más preferentemente al menos 15. Más preferentemente, n está en el intervalo de 15 a 80, más preferentemente de 15 a 60, más preferentemente de 15 a 50 tal como, por ejemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50.

#### 50 Fuente de Cu

Por lo que respecta a la fuente de Cu, se pueden usar todos los compuestos adecuados para la preparación de la solución acuosa en (i) con la condición de que en (ii), se obtenga una zeolita que contiene Cu que tenga una

estructura de armazón de CHA. Preferentemente, se usa una solución acuosa de al menos una sal de Cu. Las sales de Cu preferentes son, por ejemplo,  $\text{CuCO}_3$ , acetato de Cu y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

Incluso más preferentemente, se usa una solución acuosa de al menos una sal de Cu adecuada que, aparte de agua y la sal de Cu, contiene amoníaco.

- 5 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente, en el que se usa una solución acuosa que contiene Cu y amoníaco como fuente de Cu. De acuerdo con una realización preferente, la cantidad de amoníaco contenida en esta solución acuosa es lo suficientemente elevada de modo que el Cu que está contenido en la solución acuosa está presente como el complejo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Relaciones molares

- 10 En general, se pueden usar las fuentes para  $\text{X}_2\text{O}_3$  e  $\text{YO}_2$  y Cu en todas las cantidades y relaciones molares concebibles para la preparación de la solución acuosa en (i) con la condición de que en (ii), se obtenga una zeolita que contiene Cu que tenga una estructura de armazón de CHA.

- 15 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, la al menos una fuente para  $\text{YO}_2$  y la al menos una fuente para  $\text{X}_2\text{O}_3$  se usan en cantidades de modo que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presenta una relación molar de Cu con respecto a la suma de  $(n \text{X}_2\text{O}_3)$  e  $\text{YO}_2$ ,

$$(m \text{Cu}) : ((n \text{YO}_2) + \text{X}_2\text{O}_3)$$

- 20 en la que m es al menos 0,005, más preferentemente al menos 0,01, más preferentemente al menos 0,02. Incluso más preferentemente, dicha m es menor o igual que 0,08, más preferentemente menor o igual que 0,07, más preferentemente menor o igual que 0,06, más preferentemente menor o igual que 0,05, y más preferentemente menor o igual que 0,04. Por lo tanto, de acuerdo con realizaciones preferentes de la presente invención, m está en el intervalo de 0,005 a 0,08, más preferentemente de 0,01 a 0,06, e incluso más preferentemente de 0,02 a 0,04.

- 25 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que, para la preparación de la solución acuosa de acuerdo con (i), la al menos una fuente para  $\text{YO}_2$ , la al menos una fuente para  $\text{X}_2\text{O}_3$  y la fuente de Cu se usan en cantidades de modo que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presenta una relación molar

$$(n \text{YO}_2) : \text{X}_2\text{O}_3$$

en la que n es al menos 10, preferentemente al menos 15, más preferentemente en el intervalo de 15 a 70, y una relación molar.

$$(m \text{Cu}) : ((n \text{YO}_2) + \text{X}_2\text{O}_3)$$

- 30 en la que m es al menos 0,005, preferentemente en el intervalo de 0,02 a 0,04.

En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que, para la preparación de la solución acuosa de acuerdo con (i), la al menos una fuente para  $\text{SiO}_2$ , la al menos una fuente para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la fuente de Cu se usan en cantidades de modo que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presenta una relación molar

- 35  $(n \text{SiO}_2) : \text{Al}_2\text{O}_3$

en la que n está en el intervalo de 15 a 50, y una relación molar

$$(m \text{Cu}) : ((n \text{SiO}_2) + \text{Al}_2\text{O}_3)$$

en la que m está en el intervalo de 0,02 a 0,04.

Agente de dirección de estructuras (SDA)

- 40 De acuerdo con una realización preferente, la relación molar de hidróxido de benciltrimetilamonio a hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio está en el intervalo de 1,5:1 a 4:1 y más preferentemente en el intervalo de 2:1 a 3:1.

De acuerdo con otra realización preferente, la relación molar de hidróxido de tetrametilamonio a hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio está en el intervalo de 1,1:1 a 4:1, preferentemente en el intervalo de 1,2:1 a 3:1 y más preferentemente en el intervalo de 1,3:1 a 2:1.

- 45 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que el agente de dirección de estructuras es una mezcla de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio e hidróxido de benciltrimetilamonio o una mezcla de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio o una mezcla de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio e hidróxido de benciltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio, en el que la relación molar de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio a hidróxido de

benciltrimetilamonio o a hidróxido de tetrametilamonio o a la suma de hidróxido de benciltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio está en el intervalo de 1:5 a 1:1.

5 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que el agente de dirección de estructuras es una mezcla de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio e hidróxido de benciltrimetilamonio, en el que la relación molar de compuesto de benciltrimetilamonio a 1-adamantiltrimetilamonio está preferentemente en el intervalo de 2:1 a 3:1.

10 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que el agente de dirección de estructuras es una mezcla de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio, en el que la relación molar de compuesto de tetrametilamonio a 1-adamantiltrimetilamonio está preferentemente en el intervalo de 1,3:1 a 2:1.

Por lo que respecta a los compuestos de amonio, también es posible usar de acuerdo con la presente invención el compuesto respectivo de amina, si fuera necesario en combinación con al menos una base adecuada tal como, por ejemplo una fuente de hidróxido adecuada.

15 En general, las fuentes para  $X_2O_3$  e  $YO_2$  y el agente de dirección de estructuras se pueden usar en todas las cantidades y relaciones molares concebibles para la preparación de la solución acuosa en (i) con la condición de que en (ii), se obtenga una zeolita que contiene Cu que tenga una estructura de armazón de CHA.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, la al menos una fuente para  $YO_2$  y la al menos una fuente para  $X_2O_3$  se usan en cantidades de modo que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presenta una relación molar de agente de dirección de estructuras (SDA) con respecto a la suma de (n  $X_2O_3$ ) e  $YO_2$ ,

20 
$$(p \text{ SDA}) : ((n \text{ } YO_2) + X_2O_3)$$

en la que p es al menos 0,035, más preferentemente al menos 0,07, más preferentemente al menos 0,15. Incluso más preferentemente, p es menor o igual que 0,6, más preferentemente menor o igual que 0,5, más preferentemente menor o igual que 0,4, más preferentemente menor o igual que 0,3, y más preferentemente menor o igual que 0,2. Por lo tanto, de acuerdo con realizaciones preferentes de la presente invención, p está en el intervalo de 0,035 a 0,6, más preferentemente de 0,07 a 0,4, e incluso más preferentemente de 0,15 a 0,2.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que, para la preparación de la solución acuosa de acuerdo con (i), la al menos una fuente para  $YO_2$ , la al menos una fuente para  $X_2O_3$  y la fuente de SDA se usan en cantidades de modo que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presenta una relación molar

30 
$$(n \text{ } YO_2) : X_2O_3$$

en la que n es al menos 10, preferentemente al menos 15, preferentemente en el intervalo de 15 a 70, y una relación molar

$$(p \text{ SDA}) : ((n \text{ } YO_2) + X_2O_3)$$

en la que p es al menos 0,035, preferentemente en el intervalo de 0,15 a 0,2.

### 35 El pH de la solución acuosa

Preferentemente, el pH de la solución acuosa obtenida en (i) y sometida a cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii) es al menos 10, más preferentemente al menos 11, e incluso más preferentemente al menos 12. Más preferentemente, el pH de la solución acuosa sometida a cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii) está en el intervalo de 12 a 14.

40 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento que se ha descrito anteriormente, en el que el pH de la solución acuosa sujeta a (ii) está en el intervalo de 12 a 14.

Dependiendo de los materiales de partida usados, puede ser necesario ajustar el pH de la solución acuosa sometida a cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii) de modo que el pH tiene los valores que se han descrito anteriormente. Preferentemente, del ajuste del pH se realiza usando una base que no contiene sodio, preferentemente una base que no contiene un metal alcalino, tal como, por ejemplo, hidróxido sódico o similar.

45 Preferentemente, el pH se ajusta a valores que se han descrito anteriormente usando amoniaco que se puede añadir como solución acuosa, por ejemplo como una solución acuosa que contiene la al menos una sal de Cu que se ha descrito anteriormente.

Además preferentemente, el pH se ajusta a valores que se han descrito anteriormente usando compuestos adecuados de dirección de estructuras, por ejemplo los respectivos compuestos de hidróxido de amonio tal como se ha descrito anteriormente. En particular, en caso de que se use una mezcla de hidróxido de 1-

adamantiltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio, el hidróxido de tetrametilamonio actúa principalmente como una fuente de hidróxido y por lo tanto, como una base adecuada para ajustar el pH a valores que se han descrito anteriormente.

- 5 Por consiguiente, la presente invención también se refiere al uso de hidróxido de tetrametilamonio como compuesto básico para ajustar el pH de una solución a someter a cristalización hidrotermal de un material zeolítico que contiene Cu que tiene estructura de CHA, en particular para ajustar el pH a un valor en el intervalo de 12 a 14.

#### Contenido de metal alcalino

- 10 Tal como ya se ha descrito anteriormente, la al menos una fuente para  $YO_2$ , preferentemente  $SiO_2$ , y la al menos una fuente para  $X_2O_3$ , preferentemente  $Al_2O_3$ , están libres de sodio, en particular libres de metales alcalinos. De acuerdo con una realización incluso más preferente de la presente invención, la solución acuosa obtenida en (i) y sometida a cristalización hidrotermal en (ii) está libre de sodio, en particular libre de metales alcalinos. Por lo tanto, por ejemplo, el ajuste de un pH de la solución acuosa sometida a cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii) – si fuera necesario – se realiza preferentemente usando bases que están libres de sodio, en particular libres de metales alcalinos; el ajuste del pH se realiza preferentemente mediante la solución acuosa que contiene la al menos una sal de Cu que se ha descrito anteriormente, que contiene, como material básico, preferentemente amoniaco.

- 15 La expresión "libre de metales alcalinos" y "libre de sodio", tal como se usa en este contexto de la presente invención se refiere al hecho de que no se usan materiales de partida que contienen sodio, en particular metales alcalinos como componente básico; tal como, por ejemplo, aluminato de sodio como fuente para  $Al_2O_3$ , o similar. Sin embargo, esta expresión no excluye dichas realizaciones en las que los materiales de partida que se describen explícitamente contienen determinadas cantidades de sodio, en particular metales alcalinos como impurezas. A modo de ejemplo, dichas impurezas están presentes por lo general en cantidades de 1000 ppm o inferiores, preferentemente 500 ppm o inferiores, más preferentemente 300 ppm o inferiores.

- 20 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente, en el que la solución acuosa sometida a cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii) tiene un contenido de metal alcalino de 1000 ppm o inferior.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un material zeolítico obtenido y/o que se puede obtener a partir del procedimiento de la invención, que tiene una estructura de armazón de chabasita, que tiene un contenido de sodio, en particular un contenido de metal alcalino de 1000 ppm o inferior, preferentemente 500 ppm o inferior, más preferentemente de 300 ppm o inferior.

- 30 La expresión "un contenido de metal alcalino de X ppm o inferior" tal como se usa en el contexto de la presente invención, se refiere a una realización de acuerdo con la que la suma de todos los metales alcalinos presentes no supera X ppm.

#### Otros materiales de partida concebibles

- 35 De acuerdo con realizaciones adicionales, la solución acuosa sujeta a (ii) puede contener al menos un metal adicional, tal como, por ejemplo, metales de transición y/o lantánidos.

- 40 De acuerdo con la realización de acuerdo con la que la solución acuosa puede contener un metal de transición, el al menos un metal adicional se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en Fe, Co, Ni, Zn, Y, y V. En general, se pueden usar todas las fuentes de Fe adecuadas. A modo de ejemplo, se pueden mencionar nitrato, oxalato, sulfato. En general, se pueden usar todas las fuentes adecuadas de Co. A modo de ejemplo, se pueden mencionar nitrato, oxalato, sulfato. En general, se pueden usar todas las fuentes adecuadas de Ni. A modo de ejemplo, se pueden mencionar óxido de níquel, sales de níquel tales como cloruro de níquel, bromuro de níquel, yoduro de níquel y su hidrato, nitrato de níquel y sus hidratos, sulfato de níquel y sus hidratos, acetato de níquel y sus hidratos, oxalato de níquel y sus hidratos, carbonato de níquel, hidróxido de níquel, o acetilacetato de níquel. En general, se pueden usar todas las fuentes adecuadas de Zn. A modo de ejemplo, se pueden mencionar oxalato, acetato. En general, se pueden usar todas las fuentes adecuadas de V. A modo de ejemplo, se pueden mencionar sales de vanadilo adecuadas.

Por lo tanto, la presente invención también describe un procedimiento en el que la solución acuosa sujeta a (ii) contiene al menos una fuente de metal adicional, estando dicho metal seleccionado entre el grupo que consiste en Fe, Co, Ni, Zn, Y, y V.

- 50 De acuerdo con una realización particularmente preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que la solución acuosa sujeta a (ii) contiene al menos una fuente de Si, al menos una fuente de Al, y al menos una fuente de Cu, y no contiene otra fuente para  $XO_2$  e  $Y_2O_3$ , y no contiene metal adicional tal como Fe, Co, Ni, Zn, Y, o V, en particular ningún metal de transición.

- 55 De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, la solución acuosa sujeta a (ii) contiene una fuente adecuada de lantánido, tal como una fuente adecuada de cerio o una fuente adecuada de lantano,

5 preferentemente una fuente adecuada de La (lantano). Aunque son concebibles todas las fuentes adecuadas de La, una fuente preferente de La, por ejemplo, es una sal de La que es soluble en la solución acuosa. Una fuente preferente de La es, entre otras, nitrato de lantano. Aún más preferentemente, por lo que respecta al procedimiento global para producir el material zeolítico que contiene Cu, la fuente de lantano se usa solamente en la solución acuosa sujeta a (ii). En particular, ni el material zeolítico seco ni el calcinado se someten a ningún tratamiento en el que se usa la fuente de La.

En general, la fuente de La se puede usar en cantidades tales que el material obtenido finalmente tiene el contenido de La deseado. Preferentemente, la solución acuosa sujeta a (ii) tiene una razón atómica de La : Cu en el intervalo de 1:10 a 1:100.

10 De acuerdo con una realización particularmente preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que la solución acuosa sujeta a (ii) contiene al menos una fuente de Si, al menos una fuente de Al, al menos una fuente de Cu, y que al menos una fuente de La, y no contiene otra fuente para  $XO_2$  e  $Y_2O_3$ , y no contiene metal adicional tal como Fe, Co, Ni, Zn, Y, o V, en particular ningún metal de transición.

15 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que la solución acuosa sometida a cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii) contiene una fuente de La, preferentemente en una cantidad tal que la relación atómica de La : Cu está en el intervalo de 1:10 a 1:100, más preferentemente en el intervalo de 1:20 a 1:80, incluso más preferentemente en el intervalo de 1:30 a 1:60.

Preparación de la solución acuosa de acuerdo con (i)

20 En general, no existen restricciones específicas con respecto al orden en el que se mezclan los materiales de partida para obtener la solución acuosa de acuerdo con (i).

De acuerdo con una realización de la presente invención, una solución acuosa que contiene el al menos un agente de dirección de estructuras se mezcla con una solución acuosa que contiene la fuente de Cu, y, preferentemente, amoníaco adicionalmente, tal como se ha descrito anteriormente. En esta solución, se suspenden la al menos una fuente para  $X_2O_3$ , preferentemente  $Al_2O_3$ , y la al menos una fuente para  $YO_2$ , preferentemente  $SiO_2$ .

25 De acuerdo con otra realización de la presente invención, una solución acuosa que contiene la al menos una fuente para  $X_2O_3$ , preferentemente  $Al_2O_3$ , se mezcla con el al menos un agente de dirección de estructuras, en la que, posteriormente, se añade la al menos una fuente de Cu, y por último, se añade la al menos una fuente para  $YO_2$ , preferentemente  $SiO_2$ .

30 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, la al menos una fuente para  $YO_2$  y la al menos una fuente para  $X_2O_3$  se usan en cantidades de modo que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presenta una relación molar de agua con respecto a la suma de  $(n X_2O_3)$  e  $YO_2$ ,

$$(q H_2O) : ((n YO_2) + X_2O_3)$$

35 en la que q es al menos 10, más preferentemente al menos 15 e incluso más preferentemente al menos 20. Incluso más preferentemente, dicha q es menor o igual que 70, más preferentemente menor o igual que 65, más preferentemente menor o igual que 60, más preferentemente menor o igual que 55, y más preferentemente menor o igual que 50. Por lo tanto, de acuerdo con realizaciones preferentes de la presente invención, q está en el intervalo de 10 a 70, más preferentemente de 15 a 60, e incluso más preferentemente de 20 a 50.

40 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que, para la preparación de la solución acuosa de acuerdo con (i), la al menos una fuente para  $YO_2$ , la al menos una fuente para  $X_2O_3$  y agua se usan en cantidades de modo que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presenta una relación molar

$$(n YO_2) : X_2O_3$$

en la que n es al menos 10, preferentemente al menos 17, preferentemente en el intervalo de 15 a 70, y una relación molar

45  $(q H_2O) : ((n YO_2) + X_2O_3)$

en la que q es al menos 10, preferentemente en el intervalo de 20 a 50.

50 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que, para la preparación de la solución acuosa de acuerdo con (i), la al menos una fuente para  $YO_2$ , preferentemente  $SiO_2$ , más preferentemente exclusivamente  $SiO_2$ , la al menos una fuente para  $X_2O_3$ , preferentemente  $Al_2O_3$ , más preferentemente exclusivamente  $Al_2O_3$ , y fuente de Cu, SDA, y agua se usan en cantidades de modo que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presenta una relación molar

$$(n YO_2) : X_2O_3$$



en la que n es al menos 10, preferentemente es al menos 15, preferentemente en el intervalo de 15 a 70, una relación molar

$$(m \text{ Cu}) : ((n \text{ YO}_2) + \text{X}_2\text{O}_3)$$

en la que m es al menos 0,005, preferentemente en el intervalo de 0,02 a 0,04, una relación molar

5  $(q \text{ H}_2\text{O}) : ((n \text{ YO}_2) + \text{X}_2\text{O}_3)$

en la que q es al menos 10, preferentemente en el intervalo de 20 a 50 y una relación molar

$$(p \text{ SDA}) : ((n \text{ YO}_2) + \text{X}_2\text{O}_3)$$

en la que p es al menos 0,035, preferentemente en el intervalo de 0,15 a 0,2.

10 La temperatura durante la preparación de la solución acuosa de acuerdo con (i) está preferentemente en el intervalo de 10 a 40 °C., más preferentemente en el intervalo de 15 a 35 °C, y particularmente preferentemente en el intervalo de 20 a 30 °C.

15 Para el fin de la preparación de la solución acuosa de acuerdo con (i), si se usaran cantidades mayores de agua tal como se ha descrito anteriormente, es concebible ajustar adecuadamente el contenido de agua de la solución acuosa para que esté en los intervalos preferentes que se han descrito anteriormente. De acuerdo con un procedimiento preferente adecuado entre otros, el contenido de agua se puede ajustar retirando agua en al menos un aparato adecuado. De acuerdo con la presente realización, el agua se puede retirar a una temperatura en el intervalo, preferentemente, de 60 a 85 °C, más preferentemente de 65 a 80 °C y particularmente preferentemente de 65 a 75 °C. Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que, de acuerdo con (i), se prepara una solución acuosa, y, antes de (ii), el contenido de agua de la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) se ajusta de modo que la solución acuosa presente una relación molar de agua con respecto a la suma de (n X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e YO<sub>2</sub>,

$$(q \text{ H}_2\text{O}) : ((n \text{ YO}_2) + \text{X}_2\text{O}_3)$$

25 en la que q es al menos 10, más preferentemente al menos 15, más preferentemente al menos 20. Incluso más preferentemente, q es menor o igual que 70, más preferentemente menor o igual que 65, más preferentemente menor o igual que 60, más preferentemente menor o igual que 55, y más preferentemente menor o igual que 50. Por lo tanto, de acuerdo con realizaciones preferentes de la presente invención, q está en el intervalo de 10 a 70, más preferentemente de 15 a 60, e incluso más preferentemente de 20 a 50. Entre otros, se pueden mencionar en evaporadores giratorios u hornos como al menos un aparato adecuado. Es particularmente preferente un horno. Entre otros, se pueden mencionar aparatos que permiten la retirada de agua a presión reducida y por lo tanto a 30 bajas temperaturas, tales como, por ejemplo, evaporadores rotatorios que funcionan a presión reducida.

#### Cristalización hidrotermal

35 En principio, es posible calentar la solución acuosa de acuerdo con (ii) bajo cualquier presión adecuada y cualquier temperatura o temperaturas adecuadas, con la condición de que se asegure que el material zeolítico de una estructura de armazón de CHA cristalice en la solución. Aquí, son preferentes las temperaturas que, a la presión elegida, están por encima del punto de ebullición de la solución obtenida de acuerdo con (i). Son más preferentes las temperaturas de hasta 200 °C a presión atmosférica. La expresión "presión atmosférica" tal como se usa en el contexto de la presente invención designa una presión, idealmente, de 101 325 Pa, que, sin embargo, se puede someter a variaciones dentro de los límites conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, la presión puede 40 estar en el intervalo de 95 000 a 106 000 o de 96 000 a 105 000 o de 97 000 a 104 000 o de 98 000 a 103 000 o de 99 000 a 102 000 Pa.

De acuerdo con una realización particularmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, la cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii) se realiza en un autoclave.

En consecuencia, la presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que la cristalización hidrotermal en (ii) se realiza en un autoclave.

45 La temperatura usada en el autoclave de acuerdo con (ii) está preferentemente en el intervalo de 100 a 200 °C, más preferentemente en el intervalo de 120 a 195 °C, más preferentemente en el intervalo de 130 a 190 °C, más preferentemente en el intervalo de 140 a 185 °C y de forma particularmente preferente en el intervalo de 150 a 180 °C.

50 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i), opcionalmente después de la concentración tal como se ha descrito anteriormente, se calienta a una temperatura en el intervalo de 100 a 200 °C de acuerdo con (ii) en un autoclave.

De acuerdo con una realización incluso más preferente de la presente invención, el autoclave usado para realizar la cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii) presenta medios para calentar y enfriar el contenido del autoclave, más preferentemente medios de calentamiento externo tales como una camisa de calentamiento/refrigeración adecuada.

5 El calentamiento de la solución acuosa a dichas temperaturas se puede realizar de forma continua; de forma discontinua, tal como en etapas; o de forma semicontinua, tal como continuamente hasta una primera temperatura, manteniendo la solución a esta temperatura durante un período de tiempo dado, y calentando posteriormente la solución desde la primera temperatura a la temperatura final deseada, tal como se ha descrito anteriormente. Además, son concebibles dos o más mesetas de temperatura. Preferentemente, la solución acuosa se calienta continuamente con un perfil de temperatura en el intervalo de 5 a 95 °C/h, más preferentemente de 10 a 55 °C/h, e  
10 incluso más preferentemente de 15 a 25 °C/h.

Además, la presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que la cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii) se realiza a una temperatura en el intervalo de 100 a 200 °C.

Esta temperatura a la que se calienta la solución acuosa de acuerdo con (ii) se puede mantener en principio hasta que se ha producido la cristalización hasta el punto deseado. Aquí, son preferentes períodos de tiempo de hasta 340  
15 h, más preferentemente de hasta 300 h, más preferentemente de 260 h, más preferentemente de 1 h a 260 h, más preferentemente de 2 h a 252 h, más preferentemente de 3 a 252 h, más preferentemente de 4 a 240 h, más preferentemente de 5 a 216 h, más preferentemente de 6 a 192 h, más preferentemente de 8 a 168 h, más preferentemente de 12 a 144 h, más preferentemente de 24 a 120 h, más preferentemente de 48 a 115 h y más preferentemente de 50 a 110 h.

20 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que la cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii) se realiza durante un periodo de tiempo de 12 a 144 h, preferentemente de 24 a 120 h, preferentemente de 48 a 115 h, y más preferentemente de 50 a 110 h.

De acuerdo con realizaciones preferentes adicionales de la presente invención, los tiempos de cristalización están en el intervalo de 12 a 48 h, más preferentemente de 24 a 48 h. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que la cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii) se realiza durante un período de tiempo de 12 a 48 h, más preferentemente de 24 a 48.  
25

Durante la cristalización, son especialmente preferentes presión o presiones en el intervalo de 100 a 2000 kPa, más preferentemente de 200 a 1000 kPa e incluso más preferentemente de 500 a 800 kPa.

30 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que la solución coloidal obtenida de acuerdo con (i), opcionalmente después de la concentración tal como se ha descrito anteriormente, se calienta durante un período de tiempo en el intervalo de 12 a 144 h, preferentemente de 24 a 120 h, preferentemente de 48 a 115 h, y más preferentemente de 50 a 110 h de acuerdo con (ii) a una presión o a presiones en el intervalo de 100 a 2000 kPa, más preferentemente de 200 a 1000 kPa e incluso más preferentemente de 500 a 800 kPa.

35 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que la solución coloidal obtenida de acuerdo con (i), opcionalmente después de la concentración tal como se ha descrito anteriormente, se calienta durante un período de tiempo en el intervalo de 12 a 48 h, preferentemente de 24 a 48 h, de acuerdo con (ii) a una presión o a presiones en el intervalo de 100 a 2000 kPa, más preferentemente de 200 a 1000 kPa e incluso más preferentemente de 500 a 800 kPa.

40 La solución acuosa preferentemente se agita adecuadamente durante la cristalización de acuerdo con (ii). Además, es posible girar el recipiente de reacción en el que se realiza la cristalización. Los valores habituales por lo que respecta a dicha agitación o rotación están en el intervalo de 40 a 250 rpm tal como de 50 a 250 rpm (revoluciones por minuto).

45 Aunque es posible, en el contexto de la presente invención, añadir material de siembra adecuado a la solución sujeta a la etapa (ii), tal como opcionalmente material zeolítico que tiene una estructura de armazón de CHA seco y/o calcinado, es preferente realizar la cristalización hidrotermal y, en particular, todo el procedimiento de invención, sin material de siembra.

50 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que no se añade material de siembra, en particular no se añade ningún material de siembra a la solución sometida a cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii).

De acuerdo con otra realización de la presente invención, se encontró que el uso de un material de siembra adecuado durante la síntesis hidrotermal puede ser ventajoso, en particular con respecto a la cristalinidad del material de chabasita obtenido y el tiempo de cristalización hidrotermal. Aunque no existen restricciones en particular con respecto al material de siembra, con la condición de que se obtenga el material de chabasita deseado, es  
55 preferente que se use zeolita chabasita como material de siembra. Además, se puede concebir que sea posible usar, como material de siembra, zeolita chabasita sintetizada como tal, zeolita chabasita seca tal como, por ejemplo,

5 zeolita chabasita secada por pulverización o sin calcinar, o (opcionalmente seca) zeolita chabasita calcinada. Además, es concebible que el uso de un 0,1 a un 10 % en peso de material de siembra, en base al Si contenido en la mezcla de síntesis, calculado como SiO<sub>2</sub>, puede ser ventajoso. Cantidades a modo de ejemplo de material de siembra, en base al Si en la mezcla de síntesis, son, por ejemplo, de un 1 a un 9 % en peso, de un 2 a un 8 % en peso, de un 3 a un 7 % en peso, o de un 4 a un 6 % en peso.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente en el que se añade un material de siembra, en particular se añade un material de siembra a la solución sometida a cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii).

10 De acuerdo con una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la cristalización de acuerdo con (ii) puede finalizar mediante inactivación adecuada. Aquí, es particularmente preferente añadir agua a la suspensión, en la que el agua tiene una temperatura que es adecuada para finalizar la cristalización.

15 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la cristalización de acuerdo con (ii) finaliza sin inactivación, preferentemente suprimiendo el suministro de calor al autoclave, más preferentemente suprimiendo el suministro de calor al autoclave a través de la camisa del autoclave. La supresión del suministro de calor se puede realizar mediante supresión del suministro del medio de calor a la camisa o mediante supresión del suministro del medio de calor y pasando al menos un medio de refrigeración adecuada a través de la camisa.

20 Después de cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii), las aguas madre que contienen el material zeolítico de la invención que contiene Cu que tiene una estructura de armazón de CHA se separan adecuadamente de dichas aguas madre. Antes de la separación, la temperatura de las aguas madre que contienen el material zeolítico se puede disminuir adecuadamente hasta un valor deseado usando una velocidad de refrigeración adecuada. Las velocidades de refrigeración habituales están en el intervalo de 15 a 45 °C/h, preferentemente de 20 a 40 °C/h, e incluso más preferentemente de 25 a 35 °C/h.

25 Las temperaturas habituales de las aguas madre enfriadas que contienen el material zeolítico de la invención que contiene Cu que tiene una estructura de armazón de CHA están en el intervalo de 25 a 55 °C, preferentemente de 35 a 50 °C.

#### Separación y etapas de secado

30 De acuerdo con una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el material zeolítico que contiene Cu que tiene una estructura de armazón de CHA se separa de una forma adecuada en al menos una etapa de la suspensión, es decir las aguas madre que contienen el material zeolítico, obtenido a partir de (ii). Esta separación se puede realizar mediante todos los procedimientos adecuados conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, mediante procedimientos de decantación, filtración, ultrafiltración, diafiltración o centrifugación o, por ejemplo, procedimientos de secado por pulverización y granulación por pulverización.

35 La suspensión obtenida de acuerdo con (ii) como tal o la suspensión obtenida por concentración de la suspensión obtenida de acuerdo con (ii) se puede someter a la separación, por ejemplo separación mediante procedimientos de pulverización. La concentración de la suspensión, obtenida de acuerdo con (ii) se puede conseguir, por ejemplo, por evaporación, tal como por ejemplo evaporación a presión reducida, o por filtración de flujo cruzado. De forma análoga, la suspensión obtenida de acuerdo con (ii) se puede concentrar mediante separación de la suspensión de acuerdo con (ii) en dos fracciones en la que el sólido contenido en una de ambas fracciones se retira por separación mediante procedimientos de filtración, ultrafiltración, diafiltración, o centrifugación o pulverización y se suspende después de una etapa de lavado y/o etapa de secado opcional en la otra fracción de la suspensión. El material pulverizado, obtenido mediante secado por pulverización y secado por granulación por pulverización, tal como secado por granulación por pulverización en lecho fluido, así como procedimientos combinados de separación y secado, pueden contener esferas sólidas y/o huecas, y puede consistir básicamente en dichas esferas, respectivamente, que tienen, por ejemplo, un diámetro en el intervalo de 5 a 500 μm o también de 5 a 300 μm. Se pueden usar boquillas de un solo componente o de múltiples componentes durante la pulverización como boquillas de pulverización. Además, se concibe el uso de un atomizador giratorio. Posibles temperaturas en la entrada para el gas vehículo usado están, por ejemplo, en el intervalo de 200 a 600 °C, preferentemente en el intervalo de 225 a 550 °C, y más preferentemente en el intervalo de 300 a 500 °C. La temperatura en la salida del gas vehículo está, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 200 °C. Como gases vehículo se pueden mencionar aire, mezclas pobres en aire o en oxígeno-nitrógeno con un contenido de oxígeno de hasta un 10 % en volumen, preferentemente de hasta un 5 % en volumen, más preferentemente de menos de un 5 % en volumen, tal como, por ejemplo, de hasta un 2 % en volumen. Los procedimientos de pulverización se pueden realizar en un flujo en contracorriente o en co-corriente.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente, que comprende adicionalmente

55 (iii) separar el material zeolítico que contiene Cu de la suspensión obtenida de acuerdo con (ii).

Dependiendo del contenido del agente de dirección de estructuras de las aguas madre separadas del material zeolítico, el agente de dirección de estructuras se puede volver a usar en (i), opcionalmente después de haber sido

separado adecuadamente de las aguas madre. De acuerdo con una realización alternativa, las aguas madre que contienen agente de dirección de estructuras se puede volver a usar como tal en (i), sin separación del agente de dirección de estructuras.

5 Si, por ejemplo, el material zeolítico se separa por filtración o centrifugación o concentración de la suspensión obtenida de acuerdo con (ii), es preferente que el material zeolítico separado se seque adecuadamente. Antes de secar el material zeolítico separado, este se puede lavar al menos una vez con un agente de lavado adecuado, en el que es posible usar agentes de lavado idénticos o diferentes o mezclas de agentes de lavado en el caso de al menos dos de las etapas de lavado y usar temperaturas de secado idénticas o diferentes en el caso de al menos dos etapas de secado.

10 Las temperaturas de secado aquí están preferentemente en el intervalo de temperatura ambiente a 200 °C, más preferentemente de 60 a 180 °C, más preferentemente de 80 a 160 °C y más preferentemente en el intervalo de 100 a 150 °C.

Las duraciones del secado están preferentemente en el intervalo de 2 a 48 h, más preferentemente de 4 a 36 h.

15 Por consiguiente, la presente invención también se refiere al procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, que comprende adicionalmente secar el material zeolítico que contiene Cu, separado de acuerdo con (iii), a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C.

Además, la presente invención también se refiere al procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, que comprende adicionalmente

20 (iii) separar el material zeolítico que contiene Cu de la suspensión obtenida de acuerdo con (ii);  
(iv) secar el material zeolítico que contiene Cu, separado de acuerdo con (iii), a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C.

25 Los agentes de lavado usados pueden ser, por ejemplo, agua, alcoholes, tales como, por ejemplo, metanol, etanol o propanol, o mezclas de dos o más de los mismos. Por ejemplo, como mezclas se pueden mencionar las mezclas de dos o más alcoholes, tales como, por ejemplo, metanol y etanol o metanol y propanol o etanol y propanol o metanol y etanol y propanol, o mezclas de agua y al menos un alcohol, tal como, por ejemplo, agua y metanol o agua y etanol o agua y propanol o agua y metanol y etanol o agua y metanol y propanol o agua y etanol y propanol o agua y metanol y etanol y propanol. Es preferente el agua o una mezcla de agua y al menos un alcohol, preferentemente agua y etanol, en los que el agua como el único agente lavado es muy particularmente preferente.

30 Si, por ejemplo, la separación se realiza por medio de procedimientos de secado por pulverización o procedimientos de granulación por pulverización, tal como se ha descrito anteriormente, este procedimiento proporciona la ventaja de que la separación del material zeolítico a partir de la suspensión obtenida de acuerdo con (ii) y el secado del material zeolítico se puede realizar en una sola etapa.

35 Además, en particular cuando la separación se realiza por medio de procedimientos de secado por pulverización o procedimientos de granulación por pulverización, se pueden añadir compuestos adecuados a la suspensión que se somete a los procedimientos de secado por pulverización o procedimientos de granulación por pulverización. Dichos compuestos pueden ser agentes de formación de poros que dan como resultado, por ejemplo, microporos y/o mesoporos, compuestos, o similares. En general, son aglutinantes adecuados todos los compuestos que transmiten adherencia y/o cohesión entre las partículas de material zeolítico a unir que va más allá de la fisisorción que puede estar presente sin un aglutinante. Ejemplos de dichos aglutinante son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> o MgO o arcillas, o mezclas de dos o más de estos compuestos.

40 Por lo tanto, las siguientes secuencias preferentes de separación, lavado y/o secado se pueden enumerar a modo de en el contexto de la presente invención:

45 (a) Las aguas madre que contienen el material zeolítico que contiene Cu que tiene un almacén de tipo CHA se someten a pulverización sin tratamiento adicional, es decir, se someten a pulverización tal como se obtiene a partir de cristalización hidrotermal, opcionalmente después de refrigeración adecuada. Antes de la pulverización, la suspensión se puede mezclar con compuestos adecuados tales como agentes de formación de poros o compuestos aglutinantes.

50 (b) Las aguas madre que contienen el material zeolítico que contiene Cu que tiene un almacén de tipo CHA se someten a pulverización después de concentración adecuada, tal como se ha descrito anteriormente. Antes de la pulverización, la suspensión se puede mezclar con compuestos adecuados tales como agentes de formación de poros o compuestos aglutinantes.

(c) Las aguas madre que contienen el material zeolítico que contiene Cu que tiene un almacén de tipo CHA se someten a una etapa de separación diferente a la de pulverización, por ejemplo a decantación, filtración, ultrafiltración, diafiltración o centrifugación.

55

El material pulverizado obtenido a partir de (a) o (b) o el material obtenida a partir de (c) se puede lavar al menos una vez, con al menos una gente de lavado adecuado, opcionalmente mezclado con al menos una base adecuada y/o al menos un ácido adecuado. Después de la etapa de lavado o las etapas de lavado, el material se puede secar adecuadamente en el que las temperaturas desecados están preferentemente en el intervalo de temperatura ambiente a 200 °C, más preferentemente de 60 a 180 °C, más preferentemente de 80 a 160 °C, y más preferentemente en el intervalo de 100 a 150 °C, estando las duraciones de secado preferentemente en el intervalo de 2 a 48 h, más preferentemente de 4 a 36 h.

Si el material se obtiene de acuerdo con (c), el material opcionalmente lavado y opcionalmente seco se puede material suspender en al menos compuesto adecuado tal como, por ejemplo agua. La suspensión obtenida de este modo se puede someter a una etapa de pulverización tal como secado por pulverización o secado por granulación por pulverización. Antes de la pulverización, al menos un compuesto adecuado adicional tal como un agente de formación de poros y/o un compuesto aglutinante se pueden añadir a la suspensión. Después de esta etapa de pulverización, el material pulverizado se puede someter a al menos una etapa de lavado adecuada, opcionalmente seguido de una etapa posterior de secado adecuada.

Si el material zeolítico de acuerdo con la presente invención se separa de sus aguas madres por filtración, es particularmente preferente mezclar una cantidad adecuada de un compuesto ácido adecuado a la suspensión que contiene el material zeolítico antes de la filtración. Más preferentemente, dichas cantidades de compuestos ácidos se añaden de modo que el pH de la suspensión resultante a filtrar está en el intervalo de 6 a 8, preferentemente en el intervalo de 6,5 a 7,5 and más preferentemente en el intervalo de 6,8 a 7,2 tal como aproximadamente 6,5, 6,6, 6,7, 6,8, 6,9, 7,0, 7,1 o 7,2 o 7,3 o 7,4 o 7,5. De forma sorprendente, se ha encontrado que el ajuste del pH de la suspensión dichos valores, en particular a valores alrededor de 7,0 facilita ampliamente la agregación del material cristalino zeolítico contenido en la suspensión y, por lo tanto, facilita ampliamente la formación de una torta de filtro respectiva y, a su vez, la separación del material zeolítico a partir de sus aguas madres. Es preferente que dichos ácidos se puedan retirar fácilmente a través de secado y calcinación, tal como se describe en el presente documento. Como ácido adecuado se puede mencionar, entre otros, ácido nítrico o ácidos orgánicos adecuados tales como ácido fórmico o ácido acético.

#### Calcinación

De acuerdo con una realización particularmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, el material zeolítico obtenido de acuerdo con (iii) o (iv), preferentemente después de (iv), se calcina en al menos una etapa adicional.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente, que comprende adicionalmente calcinar el material zeolítico que contiene Cu.

En principio, es posible alimentar la suspensión que comprende el material zeolítico directamente a la calcinación. Preferentemente, el material zeolítico se separa de la suspensión, tal como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con (iii), antes de la calcinación. Incluso más preferentemente, el material zeolítico se seca antes de la calcinación.

La calcinación del material zeolítico obtenido de acuerdo con (ii) y/o (iii) y/o (iv) se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de hasta 750 °C. De acuerdo con una alternativa, si la calcinación se realiza en condiciones estáticas, tales como, por ejemplo, en un horno de mufla, son preferentes temperaturas de hasta 600 a 650 °C. De acuerdo con otra alternativa, si la calcinación se realiza en condiciones dinámicas, tales como, por ejemplo, en un calcinado rotatorio, son preferentes temperaturas de hasta 700 a 750 °C.

De acuerdo con una realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, el material zeolítico se calienta de este modo desde temperatura ambiente o desde la temperatura usada para la etapa de secado a una temperatura de hasta 750 °C, en el que, más preferentemente, la velocidad de calentamiento está en el intervalo de 0,1 a 10 °C/min, más preferentemente de 0,2 a 5 °C/min y particularmente preferentemente en el intervalo de 1 a 4 °C/min. Esta temperatura está preferentemente, por ejemplo, en el intervalo de 200 a 750 °C. las temperaturas de calcinación en el intervalo de 250 a 700 °C son preferentes, las temperaturas en el intervalo de 300 °C a 650 °C son particularmente preferentes.

De acuerdo con una realización especialmente preferente de la presente invención, la calcinación se realiza durante un período de tiempo de modo que el contenido total de carbono orgánico (TOC) del material calcinado resultante es de un 0,1 % en peso o inferior, en base al peso total del material calcinado.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente, que comprende adicionalmente

(v) calcinar el material zeolítico que contiene Cu, secado preferentemente de acuerdo con (iv), a una temperatura en el intervalo de 300 a 650 °C,

En el que, de acuerdo con una realización incluso más preferente, la velocidad de calentamiento para conseguir esta temperatura está en el intervalo de 0,1 a 10 °C/min, en particular en el intervalo de 1 a 4 °C/min.

De acuerdo con una realización posible del procedimiento de acuerdo con la invención, la calcinación se realiza en etapas a temperaturas sucesivas. La expresión "en etapas a temperaturas sucesivas" tal como se usan en el contexto de la presente invención designa una calcinación en la que el material zeolítico a calcinar se calienta a una determinada temperatura, se mantiene a esta temperatura durante un determinado periodo de tiempo y se calienta a partir de esta temperatura hasta al menos una temperatura adicional y se mantiene en ella a su vez durante un determinado periodo de tiempo. Preferentemente, el material zeolítico a calcinar se mantiene a hasta 4 temperaturas, más preferentemente hasta 3 temperaturas y particularmente preferentemente a 2 temperaturas. A este respecto, la primera temperatura está preferentemente en el intervalo de 300 a 550 °C, más preferentemente en el intervalo de 350 a 550 °C. Esta temperatura se mantiene preferentemente durante un periodo de tiempo en el intervalo de 1 a 24 h, más preferentemente de 2 a 18 h y en particular de 5 a 10 horas. La segunda temperatura está preferentemente en el intervalo de mayor que 550 a 750 °C, más preferentemente en el intervalo de 575 a 700 °C y particularmente preferentemente en el intervalo de 600 a 650 °C. Esta temperatura se mantiene preferentemente durante un periodo de tiempo en el intervalo de 1 a 24 h, más preferentemente de 2 a 18 h y en particular de 5 a 10 horas.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que la calcinación se realizan etapas a temperaturas sucesivas en el intervalo de hasta 750 °C, preferentemente de 200 a 750 °C, más preferentemente de 250 a 700 °C, más preferentemente de 300 a 650 °C.

Si la calcinación se realiza en etapas, las respectivas velocidades de calentamiento para conseguir las temperaturas deseadas pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, si la calcinación se realiza a dos temperaturas, estando la primera temperatura preferentemente en el intervalo de 300 a 550 °C, más preferentemente en el intervalo de 350 a 550 °C, manteniendo esta temperatura preferentemente durante un periodo de tiempo en el intervalo de 1 a 24 h, más preferentemente de 2 a 18 h y en particular de 5 a 10 horas, las velocidades de calentamiento preferentes para conseguir esta temperatura están en el intervalo de 0,1 a 10 °C/min, más preferentemente de 1 a 4 °C/min. La velocidad de calentamiento para conseguir la segunda temperatura, estando preferentemente en el intervalo de mayor que 550 a 750 °C, más preferentemente en el intervalo de 600 a 650 °C, manteniendo esta temperatura preferentemente durante un periodo de tiempo en el intervalo de 1 a 24 h, más preferentemente de 2 a 18 h y en particular de 5 a 10 horas, está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 °C/min, más preferentemente de 1 a 4 °C/min. De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, la primera velocidad de calentamiento para conseguir la primera temperatura puede estar en el intervalo de 1,5 a 2,5 °C/min, más preferentemente de 1,75 a 2,25 °C/min, y la segunda velocidad de calentamiento para conseguir la segunda temperatura puede estar en el intervalo de 0,5 a 1,5 °C/min, más preferentemente de 0,75 a 1,25 °C/min.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente, que comprende adicionalmente

(v)(a) calcinar el material zeolítico que contiene Cu, preferentemente secado de acuerdo con (iv), a una primera temperatura en el intervalo de 300 a 550 °C, más preferentemente en el intervalo de 350 a 550 °C, en el que, de acuerdo con una realización incluso más preferente, la velocidad de calentamiento para conseguir esta temperatura está en el intervalo de 0,1 a 10 °C/min, preferentemente de 0,2 a 5 °C/min, y

(v)(b) calcinar el material zeolítico que contiene Cu calcinado de este modo una segunda temperatura en el intervalo de mayor que 550 a 750 °C, más preferentemente en el intervalo de 600 a 650 °C, en el que, de acuerdo con una realización incluso más preferente, la velocidad de calentamiento para conseguir esta temperatura está en el intervalo de 0,1 a 10 °C/min, preferentemente de 0,2 a 5 °C/min,

en el que, incluso más preferentemente, la velocidad de calentamiento para conseguir la segunda temperatura es menor que la velocidad de calentamiento para conseguir la primera temperatura, estando la primera velocidad de calentamiento más preferentemente en el intervalo de 1,75 a 2,25 °C/min y estando la segunda velocidad de calentamiento más preferentemente en el intervalo de 0,75 a 1,25 °C/min.

La calcinación se puede realizar en cualquier atmósfera adecuada, tal como, por ejemplo, aire, aire pobre empobrecido en oxígeno, oxígeno, nitrógeno, vapor de agua, aire sintético, dióxido de carbono. La calcinación se realiza preferentemente en aire. Además, es concebible que la calcinación se realice en un modo dual, es decir un modo que comprende una primera calcinación en una atmósfera con oxígeno reducido o sin oxígeno, comprendiendo dicho modo una segunda calcinación en una atmósfera enriquecida en oxígeno o con oxígeno puro.

La calcinación se puede realizar en cualquier aparato adecuado para este fin. La calcinación se realiza preferentemente en condiciones estáticas y/o dinámicas, tales como en un tubo rotatorio, en calcinador de cinta, en un horno de mufla, in situ en un aparato en el que el material zeolítico se usa posteriormente para el fin pretendido, por ejemplo como un tamiz molecular, catalizador, o para cualquier otra aplicación que se describe a continuación. son particularmente preferentes un tubo rotatorio y un calcinador de cinta.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un procedimiento que se ha descrito anteriormente, que comprende adicionalmente

(iii) separar el material zeolítico que contiene Cu a partir de la suspensión obtenida de acuerdo con (ii);

(iv) secar el material zeolítico que contiene Cu, separado de acuerdo con (iii), preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C;

(v) calcinar el material zeolítico que contiene Cu, secado de acuerdo con (iv), preferentemente a una temperatura en el intervalo de 300 a 650 °C.

5 De acuerdo con una realización concebible de la presente invención, de acuerdo con la que el material zeolítico obtenido de acuerdo con (ii) se separa de la suspensión obtenida a partir de (ii) por medio de procedimientos de secado por pulverización o procedimientos de granulación por pulverización, las condiciones usadas durante la separación se pueden elegir de modo que durante la separación de al menos una parte del material zeolítico se calcina al menos parcialmente. Por lo tanto, durante la separación, se eligen temperaturas preferentemente de al  
10 menos 300 °C. La presente realización puede proporcionar la ventaja de que la etapa de separación, la etapa de secado y al menos parcialmente la etapa de calcinación se combinan a una sola etapa.

De acuerdo con una realización particularmente preferente, la presente invención se caracteriza especialmente por que solamente en la etapa (i), se usa una fuente de cobre. En ninguna etapa posterior del procedimiento se usa ninguna otra fuente de cobre. En particular, ni después del secado ni después de la calcinación, el material zeolítico  
15 que contiene Cu que tiene una estructura de armazón de CHA obtenido se pone en contacto con una fuente de cobre. Por lo tanto, la presente invención permite una síntesis directa sencilla de un material zeolítico de CHA que contiene Cu en la que no se tiene que realizar una etapa de síntesis posterior para poner en contacto un material zeolítico de CHA (sin cobre) con una fuente de Cu adecuada.

En particular, ni el material zeolítico seco ni el calcinado se somete a ningún tratamiento en el que se usa una fuente  
20 de Cu.

De acuerdo con una realización incluso más preferente en la que se sintetiza el material zeolítico que contiene Cu, tal como se ha descrito anteriormente, en ausencia de sodio, en particular en ausencia de metal alcalino, el procedimiento de la presente invención permite un procedimiento incluso más simplificado ya que se usan normalmente las etapas de intercambio iónico que consumen tiempo – es decir, se pueden evitar la

- 25 (I) síntesis de la forma de Na de un material zeolítico de CHA,  
(II) calcinación, retirada del molde (SDA) formando de este modo la forma H-Na,  
(III) transformación en la forma  $\text{NH}_4^+$  y, por último  
(IV) transformación en la forma  $\text{Cu}^{2+}$ .

En consecuencia, la presente invención permite un procedimiento económicamente y también ecológicamente  
30 ventajoso para la preparación de un material zeolítico que contiene Cu que tiene una estructura de armazón de CHA.

De acuerdo con una realización de la presente invención, los límites de al menos un 90 %, preferentemente al menos un 95 % de los cristalitas del material zeolítico calcinado que se pueden obtener o que se obtienen de acuerdo con el procedimiento tal como se ha descrito anteriormente tienen una longitud media en el intervalo de 0,05  
35 a 5 micrómetros, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 4 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 4 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de 0,75 a 4 micrómetros, y en particular en el intervalo de 1 a 3 micrómetros, determinado a través de MEB.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, el material zeolítico calcinado, que se puede obtener o que se obtiene mediante el procedimiento de la presente invención, que tiene una estructura de armazón de CHA, tiene un contenido de TOC de un 0,1 % en peso o inferior, en base al peso total del material zeolítico.

40 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, el material zeolítico calcinado, que se puede obtener o que se obtiene mediante el procedimiento de la presente invención, que tiene una estructura de armazón de CHA, sin una superficie BET, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, en el intervalo de 300 a 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente de 400 a 700  $\text{m}^2/\text{g}$ .

45 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, el material zeolítico calcinado, que se puede obtener o que se obtiene mediante el procedimiento de la presente invención, que tiene una estructura de armazón de CHA, en una superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con la norma DIN 66135, en el intervalo de 400 a 975  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente de 550 a 975  $\text{m}^2/\text{g}$ .

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, el material zeolítico calcinado, que se puede obtener o que se obtiene mediante el procedimiento de la presente invención, que tiene una estructura de armazón  
50 de CHA, tiene una estabilidad térmica, determinada a través de análisis térmico diferencial o calorimetría diferencial de barrido, en el intervalo de 900 a 1400 °C, preferentemente en el intervalo de 1100 a 1400 °C, más preferentemente en el intervalo de 1150 a 1400 °C.

#### Piezas moldeadas

El material zeolítico de acuerdo con la presente invención se puede proporcionar en forma de un material en polvo o  
55 pulverizado obtenido a partir de las técnicas de separación que se han descrito anteriormente, por ejemplo

decantación, filtración, centrifugación, o pulverización.

En muchas aplicaciones industriales, a menudo se desea, por la parte del usuario, no usar el material zeolítico como material en polvo o pulverizado, es decir el material zeolítico obtenido mediante la separación del material a partir de sus aguas madre, que incluyen opcionalmente lavado y secado, y posterior calcinación, sino un material zeolítico que se procesa adicionalmente para dar piezas moldeadas. Dichas piezas moderadas se requieren particularmente en muchos procedimientos industriales, por ejemplo en muchos procedimientos en los que el material zeolítico de la presente invención se usa como catalizador o como adsorbente.

En general, el material en polvo o pulverizado se puede moldear sin ningún otro componente, por ejemplo mediante compactación adecuada, para obtener piezas moldeadas de una geometría deseada, por ejemplo pastillas, cilindros, esferas, o similares.

Preferentemente, el material en polvo o pulverizado se mezcla con o se reviste mediante un aglutinante refractario adecuado. En general, todos los aglutinantes adecuados son compuestos que transmiten adhesión y/o cohesión entre las partículas de material zeolítico a unir que van más allá de la fisisorción que puede estar presente sin un aglutinante. Ejemplos de dichos aglutinante son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{MgO}$  o arcillas, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las arcillas de origen natural que se pueden usar incluyen la familia de la montmorillonita y del caolín, cuyas familias incluyen las subbentonitas, y los caolines conocidos normalmente como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida u otras en las que el componente mineral principal es haloisita, caolinita, dickita, nacrita, o anauxita. Dichas arcillas se pueden usar el estado sin procesar, tal como se obtienen originalmente en minería, o se pueden someter inicialmente a calcinación, tratamiento ácido o modificación química. Además, el material zeolítico de acuerdo con la presente invención se puede componer con un material con de matriz porosa tal como sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-circonia, sílice-toria, sílice-berilia, sílice-titania, así como composiciones ternarias tales como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-circonia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-circonia.

Además preferentemente, el material en polvo o pulverizado, opcionalmente después de mezcla o de revestimiento mediante un aglutinante refractario adecuado tal como se ha descrito anteriormente, se forma en una suspensión, por ejemplo con agua, que se deposita sobre un vehículo refractario adecuado. La suspensión también debe comprender otros compuestos tales como, por ejemplo, estabilizantes, desespumantes, promotores, o similares. Por lo general, el vehículo comprende un miembro, a menudo denominado un vehículo "panel de nido de abeja", que comprende uno o más cuerpos refractarios que tienen una pluralidad de canales finos, de flujo de gas paralelo que se extienden a través del mismo. Dichos vehículos son bien conocidos en la técnica y se pueden fabricar con cualquier material adecuado tal como cordierita o similar.

Los catalizadores de la presente invención también se pueden proporcionar en forma de extruídos, microgránulos, pastillas o partículas de cualquier otra forma adecuada, para uso como un lecho compacto de partículas de, o en forma de piezas moldeadas tales como placas, placas de apoyo, tubos, o similares.

Además, el catalizador se puede colocar sobre un sustrato. El sustrato puede ser cualquiera de los materiales usados por lo general para preparar catalizadores, y normalmente comprenderá una estructura cerámica o de panel de nido de abeja metálico. Se puede usar cualquier sustrato adecuado, tal como un sustrato monolítico del tipo que tiene canales finos, de flujo de gas paralelo que se extienden a través del mismo desde una cara de entrada o de salida del sustrato, de modo que los canales se abren al flujo fluido a través del mismo (denominado flujo de panel de nido de abeja a través de los sustratos). Los canales, que son básicamente caminos rectos desde su entrada de fluido a su salida del fluido, se define mediante paredes sobre las que se deposita el material catalítico como un revestimiento delgado de modo que los gases que fluyen a través de los canales se ponen en contacto con el material catalítico. Los canales de flujo del sustrato monolítico son canales con paredes delgadas, que pueden ser de cualquier forma transversal y tamaño adecuados tales como trapezoidal, rectangular, cuadrado, sinusoidal, hexagonal, oval, circular, etc. Dichas estructuras pueden contener de aproximadamente 60 a aproximadamente 400 o más aperturas de entrada de gas (es decir, celdas) por pulgada al cuadrado (2,54 cm x 2,54 cm) de sección transversal.

El sustrato también puede ser un sustrato de filtro de flujo de pared, en el que los canales se bloquean alternativamente, permitiendo que una corriente gaseosa entre los canales desde una dirección (dirección de entrada), para fluir a través de las paredes del canal y salir de los canales desde la otra dirección (dirección de salida). La composición de catalizador se puede revestir en el flujo continúan o filtro de flujo de pared. Si se usa un sustrato de flujo de pared, sistema resultante será capaz de retirar partículas de materia junto con contaminantes gaseosos. El sustrato de filtro de flujo de pared se puede preparar a partir de materiales conocidos normalmente en la técnica, tales como cordierita, titanato de aluminio o carburo de silicio. Se entenderá que la carga de la composición catalítica en un sustrato de de flujo de pared dependerá de las propiedades del sustrato tales como porosidad y espesor de la pared, y por lo general será menor que la carga en un flujo a través del sustrato.

El sustrato cerámico se puede fabricar con cualquier material refractario adecuado, por ejemplo, cordierita, cordierita-alúmina, nitruro de silicio, mullita circonia, espodumena, alúmina-sílice magnesia, silicato de circonia, sillimanita, un silicato de magnesio, circonia, petalita, alfa-alúmina, un aluminosilicato, y similares.



Los sustratos útiles para los catalizadores de la presente invención también pueden ser de naturaleza mecánica y se pueden componer de uno o más metales o aleaciones metálicas. Los sustratos metálicos se pueden usar en diversas formas tales como lámina corrugada o forma monolítica. Los soportes metálicos adecuados incluyen los metales y aleaciones metálicas resistentes al calor tales como titanio y acero inoxidable así como otras aleaciones en las que el hierro es un componente básico o principal. Dichas aleaciones pueden contener uno o más de níquel, cromo y/o aluminio, y la cantidad total de estos metales puede comprender ventajosamente al menos un 15 % en peso de la aleación, por ejemplo, un 10-25 % en peso de cromo, un 3-8 % en peso de aluminio y hasta un 20 % en peso de níquel. Las aleaciones también pueden contener pequeñas cantidades o cantidades traza de uno u otros metales más tales como manganeso, cobre, vanadio, titanio, y similares. La superficie o los sustratos metálicos se pueden oxidar a altas temperaturas, por ejemplo, 1000 °C y superiores, para mejorar la resistencia a la corrosión de las alteraciones mediante la formación de una capa de óxido sobre las superficies de los sustratos. Dicha oxidación inducida por alta temperatura puede mejorar la adherencia del soporte de óxido metálico refractario y promocionar catalíticamente componentes metálicos al sustrato.

En realizaciones alternativas, el material zeolítico de acuerdo con la presente invención que tiene la estructura de CHA se puede depositar sobre un sustrato de espuma de celda abierta. Dichos sustratos son bien conocidos en la técnica, y por lo general están formados por materiales cerámicos o metálicos refractarios.

#### Uso del material zeolítico que contiene Cu que tiene estructura de CHA

En general, el material zeolítico que se ha descrito anteriormente se puede usar como tamiz molecular, adsorbente, catalizador, soporte de catalizador o aglutinante del mismo. Es especialmente preferente el uso como catalizador. Por ejemplo, el material zeolítico se puede usar como tamiz molecular para secar gases o líquidos, para separación molecular selectiva, por ejemplo para la separación de hidrocarburos o de amidas; como intercambiador iónico; como vehículo químico; como adsorbente, en particular como adsorbente para la separación de hidrocarburos o de amidas; o como catalizador. Más preferentemente, el material zeolítico de acuerdo con la presente invención se usa como catalizador.

Entre otros, dicho catalizador se puede usar como catalizador para la reducción selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$ ; para la oxidación de  $\text{NH}_3$ , en particular para la oxidación de  $\text{NH}_3$  sin reaccionar en sistemas diesel; para la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$ ; para la oxidación del hollín; para control de emisiones en Sistemas Avanzados de Emisiones tales como motores de Ignición por Compresión de Carga Homogénea (HCCI); como aditivo en procedimientos de craqueo catalítico fluido (FCC); como catalizador en reacciones de conversión orgánica; o como catalizador en procedimientos de "fuente estacionaria".

Más preferentemente, el material zeolítico que se puede obtener del obtenido de acuerdo con la presente invención se usa como catalizador, preferentemente como catalizador moldeado, aún más preferentemente como un catalizador moldeado en el que el material zeolítico se deposita en un vehículo refractario adecuado, aún más preferentemente en un vehículo de "mito de abeja", para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$ , es decir para SCR (reducción catalítica selectiva) de óxidos de nitrógeno. En particular, la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno en los que el material zeolítico de acuerdo con la presente invención se usa como material catalíticamente activo material se realiza en presencia de amoníaco o urea. Aunque el amoníaco es el agente reductor de elección para centrales eléctricas estacionarias, la urea es el agente reductor de elección para sistemas de SCR móvil. May esplénica por lo general, el sistema de SCR está integrado en el motor y en el diseño del vehículo y además, por lo general, contiene los siguientes componentes principales: catalizador de SCR que contiene el material zeolítico de acuerdo con la presente invención; un tanque de almacenamiento de urea; una bomba de urea; un sistema de dosificación de urea; un inyector/boquilla de urea; y una unidad de control respectiva.

Expresión óxidos de nitrógeno,  $\text{NO}_x$ , tal como se usa en el contexto de la presente invención, designa a los óxidos de nitrógeno, especialmente óxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}$ ), monóxido de nitrógeno (NO), trióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ), dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) tetróxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) pentóxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), peróxido de nitrógeno ( $\text{NO}_3$ ).

Los óxidos de nitrógeno que se reducen usando un catalizador que contiene el material zeolítico que se puede obtener del obtenido de acuerdo con la presente invención puede obtener mediante cualquier procedimiento, por ejemplo como una corriente de gas residual. Entre otras, se pueden mencionar corrientes de gas residual tal como se obtienen en procedimientos para producir ácido adípico, ácido nítrico, derivados de hidroxilamina, caprolactama, glioxal, metil-glioxal, ácido glioxílico o en procedimientos para combustión de materiales nitrogenados.

Es especialmente preferente el uso de un catalizador que contiene o el material zeolítico que se puede obtener o que se obtiene de acuerdo con la presente invención para la retirada de óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$  de gases de escape de motores de combustión interna, en particular motores diesel, que funcionan en condiciones de combustión con aire en exceso del requerido para la combustión estequiométrica, es decir, en baja cantidad.

Cuando se preparan composiciones catalíticas específicas o composiciones para diferentes fines, también es concebible mezclar el material que contiene Cu de acuerdo con la presente invención que tiene estructura de CHA con al menos un otro material catalíticamente activo o un material que es activo con respecto al fin pretendido.

Además, es posible mezclar al menos dos materiales diferentes de la invención que pueden diferir en el contenido de Cu, y/o en la relación  $YO_2 : X_2O_3$ , preferentemente en la relación  $SiO_2 : Al_2O_3$ , y/o en presencia o ausencia de un metal adicional tal como un metal de transición y/o un lantánido tal como La, y/o en las cantidades específicas de un metal adicional tal como metal de transición y/o un lantánido tal como La, o similar. Además, es posible mezclar al menos dos materiales diferentes de la invención con al menos un otro material catalíticamente activo o un material que es activo con respecto al fin pretendido. A modo de ejemplo, es posible mezclar al menos un material de la invención con al menos un otro material zeolítico que tiene estructura de tipo CHA y que se prepara de acuerdo con la técnica anterior en el que el material zeolítico, después de cristalización hidrotermal, se somete a un procedimiento de intercambio iónico en el que, por ejemplo, se introduce Cu. Dicha mezcla de dos o más materiales de Cu-CHA de acuerdo con la invención o al menos un material de Cu-CHA de acuerdo con la invención con al menos un otro material, tal como, por ejemplo, un material de Cu-CHA obtenido de acuerdo con la técnica anterior podría ser útil como composición catalítica que permite encontrar incluso mejores necesidades de baja y alta temperatura, por ejemplo, en aplicaciones catalíticas.

Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente el procedimiento y los materiales de la presente invención.

## 15 Ejemplos

### Determinación de la estabilidad térmica

A lo largo de los ejemplos, la estabilidad térmica de los materiales se determinó con instrumento para análisis térmico STA 449C *Jupiter*. Si se hace referencia a la determinación de la estabilidad térmica en la presente invención, se deberá entender que dicha determinación se refiere a la determinación de acuerdo con este instrumento. El instrumento de análisis térmico STA 449C *Jupiter* está diseñado para medir simultáneamente los cambios de masa (TG) y los efectos calorimétricos (DSC o DTA) a temperatura tanto elevada como baja. La técnica de TG mide los cambios inducidos por la temperatura en masa de muestra. La señal de salida se puede diferenciar electrónicamente para producir una curva de DTG. La técnica de DTA mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia. Las curvas de DTA proporcionan información sobre el intervalo de temperatura en el que se produce un procedimiento y permite el cálculo del valor del cambio de entalpía ( $\Delta H$ ). Se puede obtener información similar a partir de DSC. Se aplicaron las siguientes condiciones de ensayo: se usaron 10 mg de muestra para TGA/DTA. La rampa de temperatura era de 30 °C/min a partir de temperatura ambiente a 1400 °C.

### Determinación de la cristalinidad

Se deberá entender que la cristalinidad, tal como se determina en los ejemplos y a lo largo de la invención, se determina usando un difractómetro D 4 Endeavor de Bruker, que tiene rendijas Söller de 4°, rendijas de divergencia variable V20, y contador de centelleo como detector de rayos X. Se aplicaron las siguientes condiciones de medida: Las muestras a analizar se midieron de 2° a 70° (2 theta), o si se necesita un resultado rápido de 2° a 47° (2 theta) con un tiempo/etapa más corto. Se usaron ancho de etapa de 0,02 ° y tiempo de etapa de 2 segundos. Las medidas se realizaron con variable rendijas de divergencia primarias y secundarias variables. Antes del perfeccionamiento, los datos sin procesar se convirtieron a datos de rendija flexible usando el programa de evaluación de datos EVA de Bruker AXS. Esto tuvo el efecto de aplanar el fondo y localizar el halo de la fase amorfa. Los datos sin procesar convertidos se perfeccionaron a continuación en el programa Rietveld "Topas" de Bruker AXS usando el procedimiento que se ha mencionado anteriormente. El fondo se modeló con una función Chebychev de orden uno que corresponde una función lineal en la que la pendiente es un parámetro que se puede perfeccionar. El intervalo de ajuste se eligió de 8° a 70° (2 theta). La posición del pico amorfo se fijó en 21,95° (2 theta).

### Procedimiento Analítico:

CHA es una zeolita de estructura tridimensional que consiste en anillos de 4 y 6 miembros de tetraedros de  $SiO_4$ , que forman dos cavidades por celda unidad. Los cristales de chabasita en una celda unidad romboédrica con grupo espaciador R-3M y constantes reticulares de  $a = 1,352$  nm y  $c = 1,468$  nm. El difractograma de una buena muestra cristalina muestra solamente líneas de difracción nítidas y ningún ensanchamiento anisotrópico de línea. El Si/O totalmente amorfo tiene un pico de difracción principal, ancho en el intervalo de aproximadamente 15° y 35° (2 theta) con el pico máximo a alrededor de 22° (2 theta). Por lo tanto, cualquier contenido amorfo en una muestra de zeolita conduce a una disminución del área del pico bajo los picos cristalinos en este intervalo y a un aumento del área del pico amorfo. El área de los picos de difracción de la fase de chabasita y de la fase amorfa se determinó con la ayuda de toda la técnica de descomposición de patrones usando el programa Rietveld "Topas" de Bruker AXS. El grado de cristalinidad se define como la relación entre el área de la fase de chabasita cristalina al área combinada de la fase cristalina y amorfa ( $D = I_c / (I_c + I_a)$ ). Este procedimiento no se basa en patrones externos adicionales a medir o procedimientos de adiciones, que requieren esfuerzos de preparación adicional. Los picos de distracción de la chabasita se purificaron definiendo el grupo espaciador y las cosas particulares para la fase de chabasita. Estas determinan la posición de las líneas de difracción individuales (hkl). Las intensidades de las líneas (hkl) son parámetros que se pueden purificar individualmente. La fase amorfa se definió mediante una fase de un solo pico con su posición en 22°. Las posiciones así como el área de la fase del pico amorfo son parámetros que se pueden purificar. En lugar de usar funciones analíticas tales como Pseudo Voigt o Pearson VII para ajustar la forma de las líneas (hkl) y la fase del pico amorfo, se usó el enfoque de parámetros fundamentales de "Topas", en el que los

parámetros instrumentales del difractómetro se usan para modelar la forma de los picos individuales. Este tenía la ventaja de mantener el número de parámetros que se pueden purificar pequeños evitando por lo tanto correlaciones cruzadas entre parámetros que se pueden purificar.

### **Ejemplo 1: Producción de un material zeolítico que contiene Cu que tiene una estructura de armazón de CHA**

#### **5 1.1 Preparación del gel de síntesis**

Se usaron los siguientes materiales de partida:

- Agua desionizada
- Hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio (TMAA, 12,2 % en peso en agua)
- Hidróxido de trimetilbencilamonio (TMBA, 40 % en peso en agua (Aldrich 24.603-4, Lot. S30723-355))
- 10 - Al(OH)<sub>3</sub> (Barcroft 0250)
- Amoníaco (25 % en peso en agua)
- Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*2,5H<sub>2</sub>O
- Aerosil 200

15 En un vaso de precipitados, 1160,60 g de agua desionizada, 157,2 g de solución acuosa de TMAA y 91,5 g de la solución acuosa de TMBA se mezclaron y se agitaron.

En un segundo vaso de precipitados, 11,09 g del nitrato de cobre se disolvieron en 105,2 g de la solución acuosa de amoníaco al 25 % en peso en aproximadamente 2 h. Por lo tanto, la solución se agitó.

20 A la solución del primer vaso de precipitados, se añadió la solución del segundo vaso de precipitados mientras que se agitaba la solución en el primer vaso de precipitados. Después de mezclar, la solución obtenida se agitó durante aproximadamente 20 min. Posteriormente, 5,2 del material de partida de Al(OH)<sub>3</sub> y 94,0 g del Aerosil se suspendieron en la solución. La suspensión obtenida se agitó durante 30 min. El gel líquido que tiene un pH de 13,8 tenía una composición con las siguientes relaciones molares: 36 de SiO<sub>2</sub> : 1,2 de Al(OH)<sub>3</sub> : 2,09 de TMAA : 5,04 de TMBA : 35,6 de NH<sub>3</sub> : 1831 de H<sub>2</sub>O. Este gel se transfirió en un autoclave.

#### **1.2 Cristalización hidrotermal**

25 El autoclave se cerró herméticamente y se calentó a una temperatura de 160 °C en 1 h. La temperatura de 160 °C se mantuvo durante 60 h. Por lo tanto, la mezcla en el autoclave se agitó a 200 U/min. La presión dentro del autoclave estaba en el intervalo de 700 a 800 kPa.

#### **1.3 Separación, secado, y calcinación**

30 Después de la cristalización hidrotermal, la mezcla de reacción que tiene un pH de 10,5 se enfrió a temperatura ambiente. El material sólido de la suspensión se separó de las aguas madres por filtración y se lavó con 3000 ml de agua desionizada. El sólido lavado se secó durante 10 h a 120 °C al aire. Se obtuvieron 107,2 g de material seco. El material seco se calcinó a continuación al aire mediante calentamiento a una temperatura de 540 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min y manteniendo esta temperatura durante 5 h. Posteriormente, la temperatura se elevó a 595 °C en 60 min, y esta temperatura se mantuvo durante otras 5 h. Se obtuvieron 87,0 g de material calcinado.

#### **35 1.4 Caracterización del producto**

El análisis elemental del material calcinado mostró 0,02 g de C, 0,02 g de Na, 3,1 g de Cu, 1,4 g de Al y 39,0 g de Si por 100 g del material calcinado.

40 La superficie BET del material calcinado, determinado de acuerdo con la norma DIN 66131, fue 527 m<sup>2</sup>/g, el área de superficie de Langmuir, determinada con la norma DIN 66135, fue 705 m<sup>2</sup>/g. el grado de cristalización fue de un 88 %, y la longitud media de los cristalitas fue superior a 100 nm. La Figura 1 muestra patrón de DRX del material calcinado que tiene un tipo de estructura de CHA, y la Figura 2 muestra un cristalito normal del material calcinado, determinada por MEB.

### **Ejemplo 2: Producción de un material zeolítico que contiene Cu que tiene una estructura de CHA**

#### **2.1 Síntesis de la fuente de Cu**

45 A 21,55 l de una solución de NH<sub>3</sub> al 25 % en peso en H<sub>2</sub>O, se añadieron 2,87 kg de NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>. A continuación se disolvieron 8,81 kg de CuCO<sub>3</sub> en esta mezcla en atmósfera de NH<sub>3</sub> durante 1 h. Al final, se añadieron 2,5 l de H<sub>2</sub>O. La solución se filtró después de 12 h. Se obtuvo una solución acuosa de complejo [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]CO<sub>3</sub> (15,7 % en peso de Cu).

## 2.2 Preparación del gel de síntesis

En un autoclave de 60 l, equipado con un mezclador de tipo ancla y medios externos de refrigeración/calentamiento, se mezclaron los siguientes materiales de partida:

- 5 - La solución acuosa de complejo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$  de acuerdo con 2.1
- $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Barcroft, 78,8 % en peso)
- Hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio (TMAA, 10,7 % en peso en agua)
- Hidróxido de trimetilbencilamonio (TMBA, 10,2 % en peso en agua)
- Ludox AS40 Coloidal (estabilizado en  $\text{NH}_4^+$ , suspensión al 40 % en peso en  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Los materiales se añadieron en el siguiente orden:

- 10 1.  $\text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Después de la adición de la fuente de Al, la mezcla resultante se agitó durante 10 min a temperatura ambiente usando un mezclador de tipo ancla.
3. TMAA
4. TMBA. Después de la adición del TMBA, la mezcla resultante se agitó durante 20 min a temperatura ambiente usando un mezclador de tipo ancla.
- 15 5.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$ . Después de la adición de la fuente de Cu, la mezcla resultante se agitó durante 10 min a temperatura ambiente usando un mezclador de tipo ancla.
6.  $\text{SiO}_2$  (Ludox). Después de la adición de la fuente de Si, la mezcla resultante se agitó durante 1 h a temperatura ambiente usando un mezclador de tipo ancla.

- 20 Los materiales se añadieron en cantidades para obtener un gel de síntesis que tiene la siguiente composición:

$\text{SiO}_2$ / mol	$\text{Al}(\text{OH})_3$ / mol	Cu / mol	$\text{NH}_3$ / mol	$\text{H}_2\text{O}$ / mol	TMAA / mol	TMBA / mol
36	1,2	1,0	3,24	1,648	2,08	4,77

## 2.3 Síntesis hidrotermal

- 25 Después de la preparación del gel de síntesis, el autoclave se cerró herméticamente. Usando los medios de calentamiento externo, el gel de síntesis en el autoclave se calentó a una temperatura de 170 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. La mezcla de reacción en el autoclave se agitó con 150 rpm. Después de 92 h, la cristalización terminó. Durante la cristalización, se tomaron 4 muestras para controlar el grado de cristalinidad (véase a continuación, sección 2.5).

## 2.4 Separación, secado, calcinación

- 30 Después de la cristalización, las muestras y el producto obtenido después de un tiempo de cristalización de 92 h se filtraron y se lavó con agua desionizada hasta que se alcanzó un pH 7 (conductividad 90  $\mu\text{S}$ ) en el filtrado. A continuación, el producto se secó durante 24 h a 120 °C al aire. Para fines de calcinación, las muestras secas el producto seco, respectivamente, se calentaron al aire con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min a una temperatura de 350 °C, y posteriormente a una temperatura de 600 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. La temperatura de 600 °C se mantuvo durante 5 h.

## 2.5 Caracterización del producto

- 35 Durante la cristalización, se observó un aumento en el grado de cristalinidad. Se alcanzó un 80 % de cristalinidad después de aproximadamente 60 h, y durante las siguientes 32 h, solamente se observó un ligero aumento de cristalinidad hasta un valor final de aproximadamente un 85 % (véase la Figura 3).

- 40 El rendimiento global de un 100 % de chabasita de Cu cristalina, en base a la cantidad de sílice del gel de síntesis, fue de un 73 % en moles, y se obtuvieron 2,7 kg del material producto. La concentración de sólidos de la mezcla de reacción antes de la separación del material sólido de sus aguas madre fue de 6,3 % en peso. El pH de la mezcla de reacción después de la cristalización hidrotermal era 12.

- 45 La superficie BET del producto calcinado, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, era 481  $\text{m}^2/\text{g}$ . La relación molar de Si : Al del material calcinado era 28 que corresponde a una relación molar de  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 56. El contenido de Cu del material calcinado, calculado como Cu elemental, era de un 2,6 % en peso, en base al peso total del material calcinado.

El patrón de DRX del producto que tiene estructura de tipo CHA (tiempo de cristalización total 92 h) se muestra en la Figura 4.

**Ejemplo 3: Producción de un material zeolítico que contiene Cu que tiene una estructura de armazón de CHA****3.1 Preparación del gel de síntesis**

En un autoclave que tiene un volumen total de 60 l y un volumen de reacción de 40 l, equipado con un mezclador y medios externos de refrigeración/calentamiento, se mezclaron 24,587 g de una solución acuosa de hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio (TMAA, 4,5 % en peso en agua) y 2.684,8 g de una solución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH, 25 % en peso en agua). Posteriormente, la mezcla resultante se agitó y se añadieron 966,2 g de triisopropóxido de aluminio. La mezcla resultante se agitó durante aproximadamente 30 min. A continuación, se añadieron 913,2 g de una solución acuosa de complejo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$  (15,7 % en peso de Cu), preparada de acuerdo con el Ejemplo 2 (2.1), y la mezcla resultante se agitó durante 15 min. Posteriormente, se añadieron 10.892,3 g de Ludox AS40, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 30 min.

Se tomó una muestra para determinar el pH de la suspensión. El pH de la suspensión era 13,3.

Las relaciones molares del gel de síntesis eran

3,6 de TMAOH : 2,6 de TMAA : 2,22 de isoprop. de Al: 1,12 de Cu : 36 de  $\text{SiO}_2$  : 904 de  $\text{H}_2\text{O}$

**3.2 Síntesis hidrotermal**

El autoclave que contenía la suspensión de 3.1 se cerró herméticamente, y la suspensión se calentó a una temperatura de 160 °C. A 160 °C, la presión en el autoclave era de 590 kPa. A continuación, la suspensión se agitó a 160 °C durante 12 h a 120 rpm, y después a 12 h, la presión en el autoclave era de 720 kPa. Después de otras 4 h, es decir después del tiempo de cristalización total de 16 h, se tomó una primera muestra (S1). Una segunda muestra (S2) se tomó después de un tiempo de cristalización total de 38 h. La cristalización a cabo después de un tiempo de cristalización 102 h. Se tomó una muestra S3 de la mezcla de reacción obtenida después de un tiempo de cristalización total de 102 h.

La mezcla de reacción restante se cargó en un tambor de plástico de 60 l. Después de homogenización, porciones de 5 l de la mezcla de reacción del tambor de plástico se sometieron a diferentes procedimientos adicionales (véanse las secciones 3.6 a 3.8).

**3.3 Análisis de la muestra S1**

El pH de la muestra S1 era 11,8. Se filtraron 260 g de la suspensión lechosa con un filtro de succión de porcelana con un diámetro de 25 cm. La torta de filtro se lavó con agua desionizada, y 293,32 g de la torta húmeda se cargaron en un cuenco de porcelana. El producto húmedo se calentó a una temperatura de 120 °C al aire durante 30 min y se secó a 120 °C durante 240 min. El producto seco se calentó a continuación a una temperatura de 600 °C durante 240 min y se calcinó al aire a 600 °C durante 300 min. El rendimiento fue de 31,07 g. Una muestra de S1 calcinada se examinó a través de DRX. Se encontró que la muestra era amorfa (véase la Figura 5).

**3.4 Análisis de la muestra S2**

El pH de la muestra S2 era 11,5. Se filtraron 257,45 g de la suspensión lechosa con un filtro de succión de porcelana con un diámetro de 25 cm. La torta de filtro se lavó con agua desionizada, y 112,8 g de la torta húmeda se cargaron en un cuenco de porcelana. El producto húmedo se calentó a una temperatura de 120 °C al aire durante 30 min y se secó a 120 °C durante 240 min. El producto seco se calentó a continuación a una temperatura de 600 °C durante 240 min y se calcinó al aire a 600 °C durante 300 min. El rendimiento fue de 27,29 g. Una muestra de S2 calcinada se examinó a través de DRX (véase la Figura 6). El patrón de DRX mostró un material zeolítico cristalino que tiene estructura de tipo CHA.

El grado de cristalinidad fue de un 51%, la longitud media de los cristalitos de la muestra S2, determinada a través de MEB/TEM era superior a 100 nm.

**3.5 Análisis de la muestra S3**

Se tomó una muestra S3 de la mezcla de reacción obtenida después de un tiempo de cristalización total de 102 h. El pH de la muestra S3 era 11,43. Se filtraron 227,9 g de la suspensión lechosa con un filtro de succión de porcelana con un diámetro de 25 cm. La torta de filtro se lavó con agua desionizada, and 70 g de la torta húmeda se cargaron en un cuenco de porcelana. El producto húmedo se calentó a una temperatura de 120 °C al aire durante 30 min y se secó a 120 °C durante 240 min. El producto seco se calentó a continuación a una temperatura de 600 °C durante 240 min y se calcinó al aire a 600 °C durante 300 min. El rendimiento fue de 26,07 g. Una muestra de S3 calcinada se examinó a través de DRX (véase la Figura 7). El patrón de DRX mostró un material zeolítico cristalino que tiene estructura de tipo CHA.

El grado de cristalinidad fue de un 85 %, la longitud media de los cristalitos de la muestra S3, determinada a través de MEB fue superior a 100 nm. El análisis elemental de S3 calcinada mostró 0,06 g de Na, 2,8 g de Cu, 2,4 g de Al y 39,2 g de Si, en cada caso por 100 g de S3 calcinada. La relación Si:Al de S3 calcinada era 15,87.

**3.6 Secado por pulverización del producto de reacción "como tal" (muestra S4)**

2\*5 l = 10 l de la mezcla de reacción del tambor de plástico, después de homogeneización (véase la sección 3.2 mencionada anteriormente), se secaron por pulverización. El aparato de secado por pulverización se muestra esquemáticamente en la Figura 8. La boquilla del secador por pulverización era una boquilla de dos componentes con un diámetro de 1,5 mm. La presión de la boquilla era de 300 kPa. Como gas de secado, se usó nitrógeno con un caudal de 30 Nm<sup>3</sup>/h. La temperatura de secado fue de 299 °C. Como gas de atomización, se usó nitrógeno con un caudal de 4 Nm<sup>3</sup>/h. La temperatura del gas de atomización era la temperatura ambiente. La temperatura del cono del secador por pulverización estaba en el intervalo de 160 - 175 °C, la temperatura del ciclón estaba en el intervalo de 135 - 145 °C.

10 En total, se obtuvieron 923 g de material secado por pulverización, que tiene un nivel de humedad de un 5,31 %.

Se cargaron 555,42 g del material secado por pulverización en un cuenco de porcelana. El material se calentó a una temperatura de 120 °C al aire durante 30 min y se secó a 120 °C durante 240 min. El producto seco se calentó a continuación a una temperatura de 600 °C durante 240 min y se calcinó al aire a 600 °C durante 300 min. Se obtuvieron 425,0 g de material S4 calcinado.

15 Una muestra de S4 calcinada se examinó a través de DRX (véase la Figura 9). El patrón de DRX mostró un material zeolítico cristalino que tiene estructura de tipo CHA.

El grado de cristalinidad fue de un 88 %, la longitud media de los cristalitas de la muestra S4, determinada a través de MEB fue superior a 100 nm (véanse las Figuras 10-13).

20 El análisis elemental de S4 calcinada mostró 0,014 g de C, menos de 0,01 g de N, 0,17 g de Na, 2,7 g de Cu, 2,3 g de Al y 39,5 g de Si, en cada caso por 100 g de S4 calcinada.

La superficie BET de S4 calcinada, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, era de 492 m<sup>2</sup>/g, la superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con la norma DIN 66135, era de 652 m<sup>2</sup>/g.

El comportamiento térmico de S4 calcinada se determinó a través de TGA-IR en atmósfera de Ar. Se obtuvieron los siguientes resultados (Delta m = diferencia de masa):

muestra	Delta m	Delta m	Delta m
S4	-3,5 % 40 °C – 370 °C pico endot.: 157 °C	-0,3 % 370 °C – 600 °C	-0,9 % 600 °C – 1350 °C pico exot.: 1177 °C
	H <sub>2</sub> O		

25

**3.7 Secado por pulverización del producto de reacción neutro (muestra S5)**

2 kg de la mezcla de reacción en el tambor de plástico, después de homogeneización (véase la sección 3.2, anterior), se mezclaron con 2 kg de agua desionizada. Con 496 g de HNO<sub>3</sub> acuoso al 10 % en peso, el pH de la suspensión se ajustó a un valor de 7, y la suspensión se sometió a filtración. La torta de filtro se mezcló de nuevo con agua desionizada, y el pH de la suspensión resultante se ajustó a un valor de 7 con HNO<sub>3</sub> acuoso al 10 % en peso. Posteriormente, la suspensión se filtró, y la torta de filtro se trató una vez de nuevo de la misma manera. A continuación, el sólido se lavó con agua desionizada (15 l) hasta que la conductividad del filtrado era de 120 µS (Microsiemens).

30

Posteriormente, el sólido se suspendió con agua desionizada, y la suspensión se secó por pulverización. El aparato de secado por pulverización se muestra esquemáticamente en la Figura 8. La boquilla del secador por pulverización era una boquilla de dos componentes con un diámetro de 1,5 mm. La presión de la boquilla era de 300 kPa. Como gas de secado, se usó con un caudal de 30 Nm<sup>3</sup>/h. La temperatura de secado fue de 299 °C. Como gas de atomización, se usó nitrógeno con un caudal de 4 Nm<sup>3</sup>/h. La temperatura del gas de atomización era la temperatura ambiente. La temperatura del cono del secador por pulverización estaba en el intervalo de 165 - 175 °C, la temperatura del ciclón estaba en el intervalo de 130 - 140 °C.

35

40

En total, se obtuvieron 541 g de material secado por pulverización S5, que tiene un nivel de humedad de aproximadamente un 1%.

Se cargaron 540 g del material secado por pulverización en un cuenco de porcelana. El material se calentó a una temperatura de 120 °C al aire durante 30 min y se secó a 120 °C durante 240 min. El producto seco se calentó a continuación a una temperatura de 600 °C durante 240 min y se calcinó al aire a 600 °C durante 300 min. Se obtuvieron 435,5 g de material S5 calcinado.

45

Una muestra de S5 calcinada se examinó a través de DRX (véase la Figura 14). El patrón de DRX mostró un material zeolítico cristalino que tiene estructura de tipo CHA.

El grado de cristalinidad fue de un 86 %, la longitud media de los cristalitos de la muestra S5, determinada a través de MEB fue superior a 100 nm (véanse las Figuras 15-18).

- 5 El análisis elemental de S5 calcinada mostró 0,018 g de C, menos de 0,01 g de N, 0,05 g de Na, 2,7 g de Cu, 2,4 g de Al y 40,0 g de Si, en cada caso por 100 g de S5 calcinada.

La superficie BET de S5 calcinada, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, era de 492 m<sup>2</sup>/g, la superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con la norma DIN 66135, era de 651 m<sup>2</sup>/g.

- 10 El comportamiento térmico de S5 calcinada se determinó a través de TGA-IR en atmósfera de Ar. Se obtuvieron los siguientes resultados (Delta m = diferencia de masa):

muestra	Delta m	Delta m	Delta m
S5	-2,6 % 40 °C – 335 °C pico endot.: 171 °C	-0,4 % 335 °C – 600 °C	-0,9 % 600 °C – 1350 °C pico exot.: 1195 °C

### 3.8 Secado por pulverización del producto de reacción (muestra S6)

- 15 2 kg de la mezcla de reacción en el tambor de plástico, después de homogeneización (véase la sección 3.2 mencionada anteriormente), se sometieron a filtración. Posteriormente, el sólido obtenido se suspendió con agua desionizada, y la suspensión se secó por pulverización. El aparato de secado por pulverización se muestra esquemáticamente en la Figura 8. La boquilla del secador por pulverización era una boquilla de dos componentes con un diámetro de 1,5 mm. La presión de la boquilla era de 300 kPa. Como gas de secado, se usó con un caudal de 30 Nm<sup>3</sup>/h. La temperatura de secado fue de 299 °C. Como gas de atomización, se usó nitrógeno con un caudal de 4 Nm<sup>3</sup>/h. La temperatura del gas de atomización era la temperatura ambiente. La temperatura del cono del secador por pulverización estaba en el intervalo de 165 - 175 °C, la temperatura del ciclón en el intervalo de 135 - 150 °C.

En total, se obtuvieron 541 g de material secado por pulverización S6, que tiene un nivel de humedad de un de aproximadamente 1,52 %.

- 25 480 g del material secado por pulverización S6 se cargaron en un filtro de porcelana. El material se calentó a una temperatura de 120 °C al aire durante 30 min y se secó a 120 °C durante 240 min. El producto seco se calentó a continuación a una temperatura de 600 °C durante 240 min y se calcinó al aire a 600 °C durante 300 min. Se obtuvieron 377,5 g de material S6 calcinado.

El análisis elemental de S6 calcinada mostró 0,021 g de C, menos de 0,01 g de N, 0,09 g de Na, 2,6 g de Cu, 2,4 g de Al y 41,0 g de Si, en cada caso por 100 g de S6 calcinada.

- 30 **Ejemplo 4: Ensayo de SCR de la muestra S5 de acuerdo con el Ejemplo 3**

#### 4.1 Preparación de una suspensión

- 35 90 g del material zeolítico que contiene Cu y que tiene una estructura de armazón de CHA secado por pulverización y calcinado, obtenido de acuerdo con el ejemplo 3 (muestra 5) se mezclaron con 215 ml de agua desionizada. La mezcla se molió en molino de bolas durante 11 horas para obtener una suspensión comprendida por un 90 % de partículas más pequeñas que 10 micrómetros. Se añadieron a la suspensión, con agitación, 15,8 g de acetato de circonio en ácido acético diluido. En el panel de nido de abeja finalmente calcinado, se forma a continuación ZrO<sub>2</sub>, que actúa como un material aglutinante para la adherencia de partículas al panel de nido de abeja.

#### 4.2 Revestimiento

- 40 La suspensión se revistió sobre núcleos de cerámica celular 1"Dx3"L que tienen una densidad celular de 400 cpsi (celdas por pulgada al cuadrado = celdas por (2,54 cm)<sup>2</sup>) y un espesor de la pared de 6,5 mm. Los núcleos revestidos se secaron a 110 °C durante 3 horas y se calcinaron a 400 °C durante 1 hora. El procedimiento de revestimiento se repitió una vez para obtener una carga de revestimiento diana de 2,4 g/in<sup>3</sup> (2,4 g / (2,54 cm)<sup>3</sup>). La carga del revestimiento se define como la ganancia de peso seco sobre el panel de nido de abeja con respecto al volumen.

- 45 **4.3 Medida de la eficacia de la Reducción Catalítica Selectiva de NO<sub>x</sub>**

Se midieron la eficacia de la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno y la selectividad de un núcleo de catalizador recién preparado mediante la adición de una mezcla de gas de alimentación de 500 ppm de

NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> al 10 %, H<sub>2</sub>O al 5 %, equilibrada con N<sub>2</sub> a un reactor en estado estacionario que contenían un núcleo de catalizador 1"D x 3"L.

5 Para el ensayo catalítico, se dio forma al núcleo revestido en una sección transversal cuadrada envuelta con una malla cerámica de aislamiento y se colocó dentro de un tubo de reactor Inconel calentado con un horno eléctrico. Los gases, O<sub>2</sub> (del aire), N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se volvieron a calentar previamente en un horno precalentador antes de entrar al reactor. Los gases NO y NH<sub>3</sub> reactivos se introdujeron entre el horno precalentador y el reactor.

10 La reacción se realizó a una velocidad de espacio de 80.000 h<sup>-1</sup> a través del intervalo de temperaturas de 150 °C a 460 °C. La velocidad del espacio se define como el caudal de gas que comprende toda la mezcla de reacción dividido entre el volumen geométrico del núcleo del catalizador. Estas condiciones definen el ensayo convencional para catalizadores recién preparados.

15 La Figura 19 muestra los resultados del ensayo de SCR, que indican la eficacia catalítica y la selectividad del catalizador recién preparado. En general, existe el deseo de proporcionar materiales que presentan alto rendimiento sobre un amplio intervalo de temperaturas, particularmente con mejora del rendimiento a bajas temperaturas. El rendimiento incluye la conversión de NO<sub>x</sub> pero, también la selectividad del SCR a N<sub>2</sub> reflejado con la minimización de la formación de N<sub>2</sub>O. Se puede observar que este catalizador de acuerdo con la invención presenta alta conversión de NO<sub>x</sub> a través de toda la ventana de temperatura junto con baja generación de N<sub>2</sub>O (< 10 ppm de N<sub>2</sub>O).

#### 4.4 Medida de la estabilidad hidrotérmica del catalizador

20 La estabilidad hidrotérmica de catalizador se midió mediante envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador recién preparado que se ha descrito anteriormente en la sección 4.2 en presencia de H<sub>2</sub>O al 10 % en peso a 850 °C durante 6 horas, seguido de medida de la eficacia de SCR de óxidos de nitrógeno y la selectividad mediante el mismo procedimiento, tal como se ha perfilado anteriormente en la sección 4.3, para la evaluación de SCR en un núcleo de catalizador recién preparado.

25 Los resultados de la eficacia de SCR y la selectividad del catalizador envejecido se representan en la Figura 20. En general, existe un deseo de mejorar la estabilidad hidrotérmica sobre materiales zeolíticos existentes, por ejemplo, materiales catalizadores que son estables a temperaturas de hasta al menos aproximadamente 650 °C y superiores, por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 800 °C. Se puede observar que este catalizador de acuerdo con la invención mantiene una alta conversión de NO<sub>x</sub> sobre toda la ventana de temperatura a la vez que se mantiene una alta selectividad hacia el nitrógeno que se refleja en la baja generación de N<sub>2</sub>O (< 20 ppm de N<sub>2</sub>O).

30 **Ejemplo 5: Producción de un material zeolítico que contiene Cu que tiene una estructura de armazón de CHA, que contiene La adicionalmente**

#### 5.1 Preparación del gel de síntesis

Se usaron los siguientes materiales de partida:

- 35 - Agua desionizada
- Hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio (TMAA, 13,4 % en peso en agua, Sachen Lot. A7089OX16007)
- Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH, 25 % en peso en agua (Aldrich 331633, Lot. A337872))
- Triisopropilato de aluminio (Aldrich 22,041-8, Lot. S42369-457)
- Complejo [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]CO<sub>3</sub> (15,7 % en peso de Cu), preparado de acuerdo con el Ejemplo 2 (2.1)
- 40 - La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> x 6 H<sub>2</sub>O
- Ludox AS40

45 En un vaso de precipitados, se mezclaron 612,15 g de agua desionizada y 309,29 g de la solución acuosa de TMAA. Posteriormente, se mezclaron 99 g de la solución acuosa TMAOH y se agitó durante 10 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 0,92 g de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> x 6 H<sub>2</sub>O mientras que se agitaba la mezcla. A continuación, se añadieron 34,7 g de Triisopropilato de aluminio, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 60 min. Posteriormente, se añadieron 36,2 g de la solución de [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]CO<sub>3</sub> y se agitó durante aproximadamente 10 min. Posteriormente, se añadieron 408,3 g de Ludox AS40, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 20 min.

El pH de la suspensión obtenida era 13,3.

50 La suspensión tenía una composición con las siguientes relaciones molares: 36 de SiO<sub>2</sub> : 2,25 de isoprop. de Al: 2,6 de TMAA : 3,6 de TMAOH : 1,12 de amina de Cu: 455 H<sub>2</sub>O : 0,028 de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> x 6 H<sub>2</sub>O. Este gel se transfirió en un autoclave.



## 5.2 Cristalización hidrotérmica

El autoclave se cerró herméticamente y se calentó a una temperatura de 160 °C. La temperatura de 160 °C se mantuvo durante 12 h. Por lo tanto, la mezcla en el autoclave se agitó a 200 rpm (revoluciones/minuto). La presión dentro del autoclave era de 700 kPa al comienzo, y de 720 kPa después de 12 h. A continuación, el calentamiento del autoclave se detuvo, el autoclave se enfrió a 50 °C, y la mezcla de reacción se agitó durante 30 min. Posteriormente, el autoclave se calentó a 160 °C, y se agitó durante 90 h mientras que la temperatura se mantuvo a 160 °C.

## 5.3 Separación, secado, y calcinación

Después de la cristalización hidrotérmica, la suspensión resultante tenía un pH de 11,57. Esta suspensión se mezcló (1:1) con agua desionizada, y el pH de la suspensión resultante se ajustó a 7,47 con 650 g de HNO<sub>3</sub> al 5 %. A continuación, la suspensión se filtró con un filtro de succión de porcelana con un diámetro de 15 cm. La torta de filtro se lavó con agua desionizada, y 380 g de la torta húmeda se cargaron en un cuenco de porcelana. El producto húmedo se calentó a una temperatura de 120 °C al aire durante 30 min y se secó a 120 °C durante 240 min. El producto seco se calentó a continuación a una temperatura de 600 °C durante 240 min y se calcinó al aire a 600 °C durante 300 min. El rendimiento fue de 179,99 g. Una muestra del material calcinado se examinó a través de DRX, y se encontró que se había obtenido una zeolita que tiene una estructura de CHA (véase la Figura 21).

## 5.4 Caracterización del producto

El análisis elemental del material calcinado obtenido de acuerdo con 5.3 mostró 0,015 g de C, menos de 0,5 g de N, 0,06 g de Na, 2,6 g de Cu, 2,2 g de Al y 38,0 g de Si, en cada caso por 100 g de material calcinado.

La superficie BET del material calcinado, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, era de 488 m<sup>2</sup>/g, el área de superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con la norma DIN 66135, era de 675,5 m<sup>2</sup>/g. El grado de cristalización era de un 92 %, y la longitud media de los cristalitas era superior a 100 nm. Los cristalitas tenían una longitud media de aproximadamente 3-4 micrómetros (véanse las Figuras 22-24).

El comportamiento térmico del material calcinado se determinó a través de TG/DTA/IR. Se obtuvieron los siguientes resultados (Delta m = diferencia de masa):

muestra	Delta m	Delta m
material calcinado del Ejemplo 5 (análisis de FTIR)	-3,8 % (30 °C – 713 °C) pico endot. 187,2 °C H <sub>2</sub> O, trazas de CO <sub>2</sub>	-0,8 % (713 °C – 1350 °C) picos exot. 1182,7 °C y 1302,1 °C CO <sub>2</sub> , trazas de H <sub>2</sub> O y CO

Se encontró que el material tenía una temperatura de descomposición de aproximadamente 1182,7 °C y una temperatura de recristalización de aproximadamente 1302,1 °C. Se puede indicar la presencia de La ha tenido como resultado un aumento de la temperatura de descomposición cuando se compara con el Ejemplo 3.6

## 30 Ejemplo 6: Producción de un material zeolítico que contiene Cu que tiene una estructura de armazón de CHA

### 6.1 Preparación del gel de síntesis

Se usaron los siguientes materiales de partida:

- Hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio (TMAA, 13,4 % en peso en agua, Sachem Lot. A70890X16007)
- Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH, 25 % en peso en agua (Aldrich 331633, Lot. A337872))
- 35 - Triisopropilato de aluminio (Aldrich 22,041-8, Lot. S42369-457)
- Complejo [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]CO<sub>3</sub> (15,7 % en peso de Cu), preparado de acuerdo con el Ejemplo 2 (2.1)
- Ludox AS40

En un vaso de precipitados, se mezclaron 222,8 g de TMAA y 696,7 g de solución de TMAOH. Esta solución se agitó durante 10 min a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 94,1 g de Triisopropilato de aluminio, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 60 min. Posteriormente, se añadieron 67,4 g de la solución de [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]CO<sub>3</sub> y se agitó durante aproximadamente 10 min. Posteriormente, se añadieron 918,9 g Ludox AS40, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 20 min.

El pH de la suspensión obtenida era 13,6.

La suspensión tenía una composición con las siguientes relaciones molares: 36 de SiO<sub>2</sub> : 2,7 de isoprop. de Al: 2,6 de TMAA : 3,6 de TMAOH : 0,096 de amina de Cu : 450 de H<sub>2</sub>O. Este gel se transfirió en un autoclave.

## 6.2 Cristalización hidrotérmica

El autoclave se cerró herméticamente y se calentó a una temperatura de 170 °C. La temperatura de 170 °C se mantuvo durante 120 h. Por lo tanto, la mezcla en el autoclave se agitó a 200 rpm (revoluciones/minuto).

## 6.3 Separación, secado, y calcinación

- 5 Después de la cristalización hidrotérmica, la suspensión resultante tenía un pH de 11,26. Esta suspensión se mezcló (1:1) con agua desionizada, y el pH de la suspensión resultante se ajustó a 7,47 con aproximadamente 650 g de HNO<sub>3</sub> al 5 %. A continuación, la suspensión se filtró con un filtro de succión de porcelana con un diámetro de 15 cm. El producto húmedo se calentó a una temperatura de 120 °C al aire durante 30 min y se secó a 120 °C durante 240 min. El producto seco se calentó a continuación a una temperatura de 600 °C durante 240 min y se calcinó al aire a 10 600 °C durante 300 min. El rendimiento fue de 403,5 g. Una muestra del material calcinado se examinó a través de DRX, y se encontró que se había obtenido una zeolita que tiene una estructura de CHA (véase la Figura 25).

## 6.4 Caracterización del producto

El análisis elemental del material calcinado obtenido de acuerdo con 5.3 mostró 0,026 g de C, menos de 0,5 g de N, 0,038 g de Na, 2,2 g de Cu, 2,9 g de Al y 39,0 g de Si, en cada caso por 100 g de material calcinado.

- 15 La superficie BET del material calcinado, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, era de 459,7 m<sup>2</sup>/g, el área de superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con la norma DIN 66135, era de 638,5 m<sup>2</sup>/g. El grado de cristalización era de un 92 %, y la longitud media de los cristalitas era superior a 100 nm. Los cristalitas tenían una longitud media de aproximadamente 2-5 micrómetros (véanse las Figuras 26 - 28).

- 20 El comportamiento térmico del material calcinado se determinó a través de TG/DTA/IR. Se obtuvieron los siguientes resultados (Delta m = diferencia de masa):

muestra	Delta m	Delta m
material calcinado del Ejemplo 6 (análisis de FTIR)	-5,3 % (30 °C - 578 °C) H <sub>2</sub> O, trazas de CO <sub>2</sub>	-1,2 % (578 °C - 1375 °C) picos exot. 1188,5 °C y 1329,3 °C CO <sub>2</sub> , trazas de H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> y CO

Se encontró que el material tenía una temperatura de descomposición de aproximadamente 1188,5 °C y una temperatura de recristalización de aproximadamente 1329,3 °C.

## Ejemplo 7: Ensayo de SCR de la muestra de acuerdo con el Ejemplo 6

### 25 7.1 Preparación de una suspensión

- 150 g del material zeolítico que contiene Cu y que tiene una estructura de armazón de CHA secado por pulverización y calcinado, obtenido de acuerdo con el ejemplo 6 se mezcló con 358 ml de agua desionizada. La mezcla se molió en molino de bolas durante 11 horas para obtener una suspensión comprendida por un 90 % de partículas más pequeñas que 10 micrómetros. Se añadieron a la suspensión, con agitación, 26 g de de acetato de circonio en ácido acético diluido (que contenía ZrO<sub>2</sub> al 30 %).

### 7.2 Revestimiento

- La suspensión se revistió sobre núcleos de cerámica celular 1"Dx3"L que tienen una densidad celular de 65 cpsc (celdas por cm cuadrado) (400 cpsc (celdas por pulgada al cuadrado)) y un espesor de la pared de 6,5 mm. Los núcleos revestidos se secaron a 110 °C durante 3 horas y se calcinaron a 400 °C durante 1 hora. El procedimiento de revestimiento se repitió una vez para obtener una carga de revestimiento diana de 0,146 g/cm<sup>3</sup> (2,4 g/m<sup>3</sup>). La carga del revestimiento se define como la ganancia de peso seco sobre el panel de nido de abeja con respecto al volumen.

### 7.3 Medida de la eficacia de la Reducción Catalítica Selectiva de NO<sub>x</sub>

- 40 Se midieron la eficacia de la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno y la selectividad de un núcleo de catalizador recién preparado mediante la adición de una mezcla de gas de alimentación de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> al 10 %, H<sub>2</sub>O al 5 %, equilibrada con N<sub>2</sub> a un reactor en estado estacionario que contenían un núcleo de catalizador 1"D x 3"L.

- 45 Para el ensayo catalítico, se dio forma al núcleo revestido en una sección transversal cuadrada envuelta con una malla cerámica de aislamiento y se colocó dentro de un tubo de reactor Inconel calentado con un horno eléctrico. Los gases, O<sub>2</sub> (del aire), N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se volvieron a calentar previamente en un horno precalentador antes de entrar al reactor. Los gases NO y NH<sub>3</sub> reactivos se introdujeron entre el horno precalentador y el reactor.

La reacción se realizó a una velocidad de espacio de  $80.000 \text{ h}^{-1}$  a través del intervalo de temperaturas de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $460 \text{ }^\circ\text{C}$ . La velocidad del espacio se define como el caudal de gas que comprende toda la mezcla de reacción dividido entre el volumen geométrico del núcleo del catalizador. Estas condiciones definen el ensayo convencional para catalizadores recién preparados.

- 5 La Figura 29 muestra los resultados del ensayo de SCR, que indican la eficacia catalítica y la selectividad del catalizador recién preparado. En general, existe el deseo de proporcionar materiales que presentan alto rendimiento sobre un amplio intervalo de temperaturas, particularmente con mejora del rendimiento a bajas temperaturas. El rendimiento incluye la conversión de  $\text{NO}_x$  pero, también la selectividad del SCR a  $\text{N}_2$  reflejado con la minimización de la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ . Se puede observar que este catalizador presenta alta conversión de  $\text{NO}_x$  a través de toda la ventana de temperatura junto con baja generación de  $\text{N}_2\text{O}$  ( $< 10 \text{ ppm}$  de  $\text{N}_2\text{O}$ ).

#### 7.4 Medida de la estabilidad hidrotérmica del catalizador

- 15 La estabilidad hidrotérmica de catalizador se midió mediante envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador recién preparado que se ha descrito anteriormente en la sección 4.2 en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  al 10 % en peso a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 horas, seguido de medida de la eficacia de SCR de óxidos de nitrógeno y la selectividad mediante el mismo procedimiento, tal como se ha perfilado anteriormente en la sección 4.3, para la evaluación de SCR en un núcleo de catalizador recién preparado.

- 20 Los resultados de la eficacia de SCR y la selectividad del catalizador envejecido se representan en la Figura 30. En general, existe un deseo de mejorar la durabilidad hidrotérmica sobre materiales zeolíticos existentes, por ejemplo, materiales catalizadores que son estables a temperaturas de hasta al menos aproximadamente  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  y superiores, por ejemplo en el intervalo de aproximadamente  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se puede observar que este catalizador mantiene una alta conversión de  $\text{NO}_x$  sobre toda la ventana de temperatura a la vez que se mantiene una alta selectividad hacia el nitrógeno que se refleja en la baja generación de  $\text{N}_2\text{O}$  ( $< 20 \text{ ppm}$  de  $\text{N}_2\text{O}$ ).

#### CE 1 (Ejemplo de acuerdo con la técnica anterior): Producción de un material zeolítico que contiene Cu que tiene una estructura de armazón de CHA a través de intercambio iónico

##### 25 CE 1.1 Preparación de un material zeolítico en polvo que tiene una estructura de armazón de CHA

Se usaron los siguientes materiales de partida:

- Agua desionizada
- Hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio (TMAA, 13,4 % en peso en agua, Sachen Lot. A7089OX16007)
- Triisopropóxido de aluminio (Aldrich 22,041-8, Lot. S42369-457)
- 30 - Ludox AS40
- Hidróxido sódico (solución al 50 %)

- 35 Se añadieron 38,95 kg de solución de adamantilo al autoclave. Posteriormente, se añadieron 2,65 kg de solución de hidróxido sódico con agitación. La mezcla se realizó hasta que la solución era transparente (aproximadamente 30 minutos). A continuación, se añadieron 4,26 kg de triisopropóxido de aluminio (ATIP) en 5-15 minutos. La mezcla continuó hasta que los sólidos reaccionaron y la solución era una suspensión uniforme (aproximadamente 2 horas). A continuación, se añadieron 50 kg de Ludox AS-40 con agitación.

La suspensión tenía una composición con las siguientes relaciones molares: 36 de  $\text{SiO}_2$  : 1,1 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 2,6 de TMAA : 1,8 de  $\text{Na}_2\text{O}$  : de 377  $\text{H}_2\text{O}$ .

##### CE 1.2 Cristalización hidrotérmica

- 40 El autoclave se cerró herméticamente y se calentó a una temperatura de  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ . La temperatura de  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  se mantuvo durante 20 horas. Por lo tanto, la mezcla en el autoclave se agitó a 200 rpm (revoluciones/minuto). La presión dentro del autoclave era de 780 kPa. El pH era 13,4 al comienzo de la reacción. Después de 20 horas, el calentamiento del autoclave se detuvo y el autoclave se enfrió a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

##### CE 1.3 Separación, secado, y calcinación

- 45 Después de la cristalización hidrotérmica, la suspensión resultante tenía un pH de 11,9. Por 1000 kg de contenido del reactor, se añadieron 168 kg de ácido diluido. Aproximadamente un 80 % de la cantidad total calculada de ácido nítrico mezclado previamente (solución acuosa al 10 % en peso) se alimentó en el reactor con agitación. Aproximadamente un 20 % se añadió lentamente en porciones más pequeñas hasta que el pH alcanzó aproximadamente 7-7,5. Toda la composición se alimentó al dispositivo de filtración.

- 50 La suspensión se filtró con una prensa de filtro. La torta de filtro se lavó con agua desionizada hasta una conductividad de 200 microSiemens/cm. El producto húmedo se calentó a una temperatura de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  al aire durante 30 min y se secó a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 240 min. El producto seco se calentó a continuación a una temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 240 min y se calcinó al aire a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 300 min. Una muestra del material calcinado se examinó a través de DRX, y se encontró que se había obtenido una zeolita que tenía una estructura de CHA.

**CE 1.4 Intercambio de amonio**

La forma de amonio se produjo a través de intercambio iónico de CE 1.3. Se preparó una solución de nitrato de amonio mezclando 55,6 g de nitrato de amonio al 54 % en peso con 530 g de agua desionizada a 80 °C. A continuación se añadieron 300 g del material zeolítico de CE 1.3 a esta solución. La reacción de intercambio iónico entre la forma de Na/H del material zeolítico y los iones amonio se realizó mediante agitación de la suspensión a 60 °C durante 1 hora. El pH estaba entre 2,7 y 2,4 durante la reacción. La mezcla resultante se filtró a continuación, se lavó hasta que el filtrado tenía una conductividad de < 200 microSiemens/cm antes de que la muestra lavada se secara al aire.

**CE 1.5 Intercambio de cobre**

Se preparó una solución de monohidrato de acetato de cobre (II) por disolución de 89,8 g de sal de acetato de cobre en 1,125 l de agua desionizada a 70 °C. A continuación, se añadieron 300 g del material zeolítico de CE 1.4 a esta solución. Una reacción de intercambio iónico entre la forma  $\text{NH}_4^+$  del material zeolítico y los iones de cobre se realizó mediante agitación de la suspensión a 70 °C durante 1,5 horas. El pH estaba entre 4,8 y 4,5 durante la reacción. La mezcla resultante se filtró a continuación, se lavó hasta que el filtrado tenía una conductividad < 200 microSiemens/cm, que indicaba que básicamente no permanecía nada de cobre soluble o libre en la muestra, y la muestra lavada se secó a 90 °C. El material obtenido que contenía cobre Cu comprendía Cu a un 2,4 % en peso y Na a 104 ppm. La relación  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  era 30:1.

**CE 1.6 Ensayo de SCR del material de CE 1.5****CE 1.6.1 Preparación de una suspensión**

197 g del material zeolítico que contiene Cu y que tiene una estructura de armazón de CHA, obtenido de acuerdo con CE 1.5 se mezcló con 280,4 ml de agua desionizada. La mezcla se molió en molino de bolas durante 20 minutos para obtener una suspensión comprendida por un 90 % de partículas más pequeñas que 10 micrómetros. Se añadieron a la solución 27,38 g de acetato de circonio en ácido acético diluido (que contenía  $\text{ZrO}_2$  al 30 %) con agitación.

**CE 1.6.2 Revestimiento**

La suspensión se revistió sobre núcleos de cerámica celular 1"Dx3"L que tienen una densidad celular de 65 cpsc (celdas por cm cuadrado) (400 cpsc (celdas por pulgada al cuadrado)) y un espesor de la pared de 6,5 mm. Los núcleos revestidos se secaron a 110 °C durante 3 horas y se calcinaron a 400 °C durante 1 hora. El procedimiento de revestimiento se repitió una vez para obtener una carga de revestimiento diana de  $0,146 \text{ g/cm}^3$  ( $2,4 \text{ g/m}^3$ ). La carga del revestimiento se define como la ganancia de peso seco sobre el panal de nido de abeja con respecto al volumen.

**CE 1.6.3 Medida de la eficacia de la Reducción Catalítica Selectiva de NOx**

Se midieron la eficacia de la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno y la selectividad de un núcleo de catalizador recién preparado mediante la adición de una mezcla de gas de alimentación de NO, 500 ppm de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$  al 10 %,  $\text{H}_2\text{O}$  al 5 %, equilibrada con  $\text{N}_2$  a un reactor en estado estacionario que contenían un núcleo de catalizador 1"D x 3"L.

Para el ensayo catalítico, se dio forma al núcleo revestido en una sección transversal cuadrada envuelta con una malla cerámica de aislamiento y se colocó dentro de un tubo de reactor Inconel calentado con un homo eléctrico. Los gases,  $\text{O}_2$  (del aire),  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se volvieron a calentar previamente en un horno precalentador antes de entrar al reactor. Los gases NO y  $\text{NH}_3$  reactivos se introdujeron entre el horno precalentador y el reactor.

La reacción se realizó a una velocidad de espacio de  $80.000 \text{ h}^{-1}$  a través del intervalo de temperaturas de 150 °C a 460 °C. La velocidad del espacio se define como el caudal de gas que comprende toda la mezcla de reacción dividido entre el volumen geométrico del núcleo del catalizador. Estas condiciones definen el ensayo convencional para catalizadores recién preparados.

Los resultados de la eficacia de SCR y la selectividad el catalizador recién preparado se representan en la Figura 31.

**CE 1.6.4 Medida de la estabilidad hidrotérmica del catalizador**

La estabilidad hidrotérmica de catalizador se midió mediante envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador recién preparado que se ha descrito anteriormente en la sección 4.2 en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  al 10 % en peso a 850 °C durante 6 horas, seguido de medida de la eficacia de SCR de óxidos de nitrógeno y la selectividad mediante el mismo procedimiento, tal como se ha perfilado anteriormente en la sección 4.3, para la evaluación de SCR en un núcleo de catalizador recién preparado.

Los resultados de la eficacia de SCR y la selectividad del catalizador envejecido se representan en la Figura 32.

### Ejemplo 8: Producción de un material zeolítico que contiene Cu que tiene una estructura de armazón de CHA

#### 8.1 Preparación del gel de síntesis

Se usaron los siguientes materiales de partida:

- 5 - Hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio (TMAA, 13,4 % en peso en agua, Sachen Lot. A7089OX16007)
- Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH, 25 % en peso en agua (Aldrich 331633, Lot. A337872))
- Triisopropilato de aluminio (Aldrich 22,041-8, Lot. S42369-457)
- Complejo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$  (14,5 % en peso de Cu), preparado de acuerdo con el Ejemplo 2 (2.1)
- Ludox AS-40
- 10 - Semillas de CHA de Cu en una etapa

En un autoclave de 1600 litros, se mezclaron 190,9 kg de TMAA y 59,7 kg de solución de TMAOH. Esta solución se agitó durante 10 min a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 25,2 kg de triisopropilato de aluminio, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 60 min. Posteriormente, se añadieron 19,1 kg de la solución de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$  y se agitó durante aproximadamente 10 min. Posteriormente, se añadieron 246,2 kg de Ludox AS-40, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 20 min.

El pH de la suspensión es obtenida era 13,5.

La suspensión tenía una composición con las siguientes relaciones molares: 36 de  $\text{SiO}_2$  : 2,7 de isoprop. de Al: 2,6 de TMAA : 3,6 de TMAOH : 0,96 de amina de Cu : 450 de  $\text{H}_2\text{O}$ . A continuación, se añadieron 5 kg de Chabazita de Cu al 79 % como semillas en la forma secada por pulverización.

#### 8.2 Cristalización hidrotérmica

El autoclave se cerró herméticamente y se calentó a una temperatura de 170 °C. La temperatura de 170 °C se mantuvo durante 96 h. Por lo tanto, la mezcla en el autoclave de 1600 litros se agitó a 49 rpm (revoluciones/minuto). Se tomaron muestras in situ después de 48, 72 y 96 horas.

#### 8.3 Separación, secado, y calcinación

Después de la cristalización hidrotérmica, la suspensión resultante tenía un pH de 11,4. Esta suspensión se mezcló (1:1) con agua desionizada, y el pH de la suspensión resultante se ajustó a 7,5 con  $\text{HNO}_3$  al 5 %. A continuación, la suspensión se filtró con un filtro de succión de porcelana de 400 litros con un diámetro de 80 cm. A continuación, el producto húmedo se secó por pulverización (la temperatura del ciclón era 130 °C y la temperatura de los gases de secado era 300 °C). El producto seco se calcinó a continuación en un horno rotatorio a una temperatura de 600 °C para retirar el monto y asegurar un contenido de C inferior a un 0,1 % en peso. Una muestra del material calcinado se examinó a través de DRX, y se encontró que se había obtenido una zeolita que tiene una estructura de CHA (véase la Figura 33).

#### 8.4 Caracterización del producto

El análisis elemental del material calcinado obtenido de acuerdo con 8.3 mostró menos de 0,1 g de C, menos de 0,5 g de N, 0,05 g de Na, 1,8 g de Cu, 2,4 g de Al y 32,0 g de Si, en cada caso por 100 g de material calcinado. Esto se correlaciona con una relación  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 25,6.

La superficie BET del material calcinado, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, y el área de superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con la norma DIN 66135, se enumeran en la tabla en lo sucesivo en el presente documento con detalles de la cristalización. Los cristalitas tenían una longitud media de aproximadamente 1,5-3 micrómetros (véanse las Figuras 34 - 36).

Tiempo de Cristalización / h	Gel de OH/Si	DRX / %	Área de Superficie de Langmuir / ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Superficie BET / ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
48	0,172	79	680,5	502,3
72	0,172	82	660,8	492,0
96	0,172	80	663,6	494,1

La caracterización de los productos con tiempo de cristalización indica que la cristalización es completa después de cómo máximo 48 horas. Se concibe que puedan ser posibles tiempos de cristalización más cortos.

**Ejemplo 9: Ensayo de SCR de la muestra de acuerdo con el Ejemplo 8****9.1 Preparación de una suspensión**

150 g del material zeolítico que contiene Cu y que tiene una estructura de armazón de CHA secado por pulverización y calcinado, obtenido de acuerdo con ejemplo 8 se mezcló con 358 ml de agua desionizada. La mezcla se molió en molino de bolas durante 11 horas para obtener una suspensión comprendida por un 90 % de partículas más pequeñas que 10 micrómetros. Se añadieron a la suspensión 26 g de acetato de circonio en ácido acético diluido (que contienen  $ZrO_2$  al 30 %) con agitación.

**9.2 Revestimiento**

La suspensión se revistió sobre núcleos de cerámica celular 1"Dx3"L que tienen una densidad celular de 65 cpsc (celdas por cm cuadrado) (400 cpsi (celdas por pulgada al cuadrado)) y un espesor de la pared de 6,5 mm. Los núcleos revestidos se secaron a 110 °C durante 3 horas y se calcinaron a 400 °C durante 1 hora. El procedimiento de revestimiento se repitió una vez para obtener una carga de revestimiento diana de 0,146 g/cm<sup>3</sup> (2,4 g/m<sup>3</sup>). La carga del revestimiento se define como la ganancia de peso seco sobre el panel de nido de abeja con respecto al volumen.

**9.3 Medida de la eficacia de la Reducción Catalítica Selectiva de NOx**

Se midieron la eficacia de la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno y la selectividad de un núcleo de catalizador recién preparado mediante la adición de una mezcla de gas de alimentación de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> al 10 %, H<sub>2</sub>O al 5 %, equilibrada con N<sub>2</sub> a un reactor de estado estacionario que contiene un núcleo de catalizador 1 "D x 3"L.

Para el ensayo catalítico, se dio forma al núcleo revestido en una sección transversal cuadrada envuelta con una malla cerámica de aislamiento y se colocó dentro de un tubo de reactor Inconel calentado con un homo eléctrico. Los gases, O<sub>2</sub> (del aire), N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se volvieron a calentar previamente en un horno precalentador antes de entrar al reactor. Los gases NO y NH<sub>3</sub> reactivos se introdujeron entre el horno precalentador y el reactor.

La reacción se realizó a una velocidad de espacio de 80.000 h<sup>-1</sup> a través del intervalo de temperaturas de 150 °C a 460 °C. La velocidad del espacio se define como el caudal de gas que comprende toda la mezcla de reacción dividido entre el volumen geométrico del núcleo del catalizador. Estas condiciones definen el ensayo convencional para catalizadores recién preparados.

La Figura 37 muestra los resultados del ensayo de SCR, que indican la eficacia catalítica y la selectividad del catalizador recién preparado. En general, existe un deseo de proporcionar materiales que presenten alto rendimiento sobre un amplio intervalo de temperaturas, particularmente con mejora del rendimiento a temperaturas bajas. El rendimiento incluye la conversión de NO<sub>x</sub> pero también la selectividad del SCR a N<sub>2</sub> reflejada mediante la minimización de la formación de N<sub>2</sub>O. Se puede observar que este catalizador presenta alta conversión de NO<sub>x</sub> a través de toda la ventana de temperatura junto con baja generación de N<sub>2</sub>O (< 10 ppm de N<sub>2</sub>O). Estas características de rendimiento son una mejora sobre los catalizadores actuales disponibles en el mercado tales como FeBeta usando las mismas condiciones de ensayo.

**9.4 Medida de la estabilidad hidrotérmica del catalizador**

La estabilidad hidrotérmica de catalizador se midió mediante envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador recién preparado que se ha descrito anteriormente en la sección 9.2 en presencia de H<sub>2</sub>O al 10 % en peso a 850 °C durante 6 horas, seguido de medida de la eficacia de SCR de óxidos de nitrógeno y la selectividad mediante el mismo procedimiento, tal como se ha perfilado anteriormente en la sección 9.3, para la evaluación de SCR sobre un núcleo de catalizador recién preparado.

Los resultados de la eficacia de SCR y la selectividad del catalizador envejecido se representan en la Figura 38. Existe un deseo de mejorar la durabilidad hidrotérmica sobre los materiales zeolíticos existentes, por ejemplo, materiales catalizadores que son estables a temperaturas de hasta al menos aproximadamente 650 °C y superiores, por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 900 °C. Se puede observar que este catalizador mantiene una alta conversión de NO<sub>x</sub> sobre toda la ventana de temperatura a la vez que se mantiene una alta selectividad hacia el nitrógeno que se refleja en la baja generación de N<sub>2</sub>O (< 20 ppm de N<sub>2</sub>O).

**Ejemplo 10: Producción de un material zeolítico que contiene Cu que tiene una estructura de armazón de CHA****10.1 Preparación del gel de síntesis**

Se usaron los siguientes materiales de partida:

- Hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio (TMAA, 13,4 % en peso en agua, Sachem Lot. A7089OX16007)
- Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH, 25 % en peso en agua (Aldrich 331633, Lot. A337872))

- Triisopropilato de aluminio (Aldrich 22,041-8, Lot. S42369-457)
- Complejo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$  (14,5 % en peso de Cu), preparado de acuerdo con el Ejemplo 2 (2.1)
- Ludox AS40
- Semillas de CHA de Cu en una etapa

5 En un vaso de precipitados, se mezclaron 718,6 g de TMAA y 188,8 g de solución de TMAOH. Esta solución se agitó durante 10 min a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 94,8 g de triisopropilato de aluminio, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 60 min. Posteriormente, se añadieron 71,7 g de la solución de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$  y se agitó durante aproximadamente 10 min. Posteriormente, se añadieron 926,1 g Ludox AS40, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 20 min.

10 El pH de la suspensión obtenida era 14,1.

La suspensión tenía una composición con las siguientes relaciones molares: 36 de  $\text{SiO}_2$  : 2,7 de isoprop. de Al: 2,6 de TMAA : 3,0 de TMAOH : 0,96 de amina de Cu : 448 de  $\text{H}_2\text{O}$ . Este gel se transfirió en un autoclave de 2,5 l. A continuación, se añadieron 20 g de Chabazita de Cu al 79 % como semillas en la forma secada por pulverización.

### 10.2 Cristalización hidrotermal

15 El autoclave se cerró herméticamente y se calentó a una temperatura de 160 °C. La temperatura de 160 °C se mantuvo durante 48 h. Por lo tanto, la mezcla en el autoclave se agitó a 200 rpm (revoluciones/minuto).

### 10.3 Separación, secado, y calcinación

20 Después de la cristalización hidrotermal, la suspensión resultante tenía un pH de 11,6. Esta suspensión se mezcló (1:1) con agua desionizada, y el pH de la suspensión resultante se ajustó a 7,5 con  $\text{HNO}_3$  al 5 %. A continuación, la suspensión se filtró con un filtro de succión de porcelana con un diámetro de 15 cm. El producto húmedo se calentó a una temperatura de 120 °C al aire durante 30 min y se secó a 120 °C durante 240 min. El producto seco se calentó a continuación a una temperatura de 600 °C durante 240 min y se calcinó al aire a 600 °C durante 300 min. El rendimiento fue de 406 g. Una muestra del material calcinado se examinó a través de DRX, y se encontró que se había obtenido una zeolita que tiene una estructura de CHA (véase la Figura 39). La cristalinidad se indicó como un 90 %.

### 10.4 Caracterización del producto

El análisis elemental del material calcinado obtenido de acuerdo con el Ejemplo 10.3 mostró 0,026 g de C, menos de 0,5 g de N, 0,06 g de Na, 2,4 g de Cu, 3 g de Al y 39,0 g de Si, en cada caso por 100 g de material calcinado.

30 La superficie BET del material calcinado era de 521,9  $\text{m}^2/\text{g}$ , determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, y el área de superficie de Langmuir era de 700,3  $\text{m}^2/\text{g}$ , determinada de acuerdo con la norma DIN 66135. Los cristalitas tenían una longitud media de aproximadamente 1,5-3 micrómetros (véanse las Figuras 40-42).

## CE 2 (Ejemplo de acuerdo con la técnica anterior): Producción de un material zeolítico que contiene Cu que tiene una estructura de armazón de CHA a través de intercambio iónico

### CE 2.1 Preparación del gel de síntesis

35 Se usaron los siguientes materiales de partida:

- Hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio (TMAA, 13,4 % en peso en agua, Sachen Lot. A7089OX16007)
- Hidróxido sodio (microgránulos de NaOH, > 99 % de Riedel-de Haen)
- Triisopropilato de aluminio (Aldrich 22,041-8, Lot. S42369-457)
- Ludox AS40

40 En un vaso de precipitados de plástico de 3 l, se mezclaron 805,6 g de TMAA y 28,1 g de NaOH. Esta solución se agitó durante 10 min a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 114,7 g de Triisopropilato de aluminio, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 60 min. Posteriormente, se añadieron 1051,6 g Ludox AS40, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 20 min.

El pH de la suspensión obtenida era 13,5.

45 La suspensión tenía una composición con las siguientes relaciones molares: 36 de  $\text{SiO}_2$  : 2,8 de isoprop. de Al: 2,6 de TMAA : 3,6 de NaOH : 379 de  $\text{H}_2\text{O}$ . Este gel se transfirió en un autoclave de 2,5 l.

### CE 2.2 Cristalización hidrotermal

El autoclave se cerró herméticamente y se calentó a una temperatura de 170 °C. La temperatura de 170 °C se mantuvo durante 40 h. Por lo tanto, la mezcla en un autoclave de 2,5 l se agitó a 200 rpm (revoluciones/minuto).

50

**CE 2.3 Separación, secado, y calcinación**

Después de la cristalización hidrotérmica, la suspensión resultante tenía un pH de 11,95. Esta suspensión se mezcló (1:1) con agua desionizada, y el pH de la suspensión resultante se ajustó a 7,5 con HNO<sub>3</sub> al 5 %. A continuación, la suspensión se filtró con un filtro de succión de porcelana con un diámetro de 15 cm. A continuación, el producto húmedo se secó por pulverización (la temperatura del ciclón era de 130 °C y la temperatura de los gases de secado era de 300 °C). El producto seco se calcinó a continuación en un horno rotatorio a una temperatura de 600 °C para retirar el molde y asegurar un contenido de C inferior a un 0,1 % en peso. Una muestra del material calcinado se examinó a través de DRX, y se encontró que se había obtenido una zeolita que tiene una estructura de CHA (véase la Figura 43).

**10 CE 2.4 Caracterización del producto**

El análisis elemental del material calcinado obtenido de acuerdo con CE 2.3 mostró 0,068 g de C, menos de 0,5 g de N, menos de 0,78 g de Na, 2,9 g de Al y 38,0 g de Si, en cada caso por 100 g de material calcinado. Esto se correlaciona con una relación SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 25:2.

**CE 2.5 Intercambio de amonio de la forma de Na**

15 Se preparó un catalizador en polvo de NH<sub>4</sub>-chabasita mediante intercambio iónico con nitrato de amonio. Se preparó una solución de nitrato de amonio mezclando 22,5 g del nitrato de amonio con 2,25 l de agua desionizada a 60 °C. A continuación se añadieron a esta solución 450 g de la chabasita en la forma de Na de CE 2.3. Una reacción de intercambio iónico entre la chabasita en la forma de Na<sup>+</sup> y los iones amonio se realizó por agitación de la suspensión a 60 °C durante 1 hora. La mezcla resultante se filtró a continuación, se lavó hasta que el filtrado tenía una conductividad < 200 μS cm<sup>-1</sup>, que indicaba que básicamente no permanecía nada de cobre soluble o libre en la muestra, y la muestra lavada se secó a 90 °C.

El análisis elemental del material obtenido mostró 0,54 g de NH<sub>4</sub> y menos de 0,01 g de Na por 100 g de material.

**CE 2.6 Intercambio de cobre de la forma de NH<sub>4</sub>**

25 Un catalizador de chabasita de Cu en polvo se preparó por intercambio iónico con acetato de cobre. Se preparó una solución de monohidrato de acetato de cobre (II) 0,1 M por disolución de 16 g de la sal de cobre en 800 ml de agua desionizada a 60 °C. A continuación, se añadieron a esta solución 200 g de chabasita de la forma NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de acuerdo con CE 2.5. Una reacción de intercambio iónico entre la chabasita de la forma NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y los iones de cobre se realizó por agitación de la suspensión a 60 °C durante 1 hora. El pH estaba entre 4,8 y 4,6 durante la reacción. La mezcla resultante se filtró a continuación, se lavó hasta que el filtrado tenía una conductividad < 200 m S cm<sup>-1</sup>, que indicaba que básicamente no permanecía nada de cobre soluble o libre en la muestra, y la muestra lavada se secó a 90 °C.

El análisis elemental del material obtenido de acuerdo con 1.3 mostró 0,068 g de C, menos de 0,5 g de N, menos de 0,01 g de Na, 1,6 g de Cu, 2,6 g de Al y 35,0 g de Si, en cada caso por 100 g de material. Esto se correlaciona con una relación SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 25:9.

**CE 2.7 Ensayo de SCR de la muestra de acuerdo con CE 2.6****35 CE 2.7.1 Preparación de una suspensión**

150 g del material zeolítico que contiene Cu y que tiene una estructura de armazón de CHA, obtenidos de acuerdo con CE 2.6 se mezcló con 358 ml de agua desionizada. La mezcla se molió en molino de bolas durante 11 horas para obtener una suspensión comprendida por un 90 % de partículas más pequeñas que 10 micrómetros. Se añadieron a la suspensión 26 g de acetato de circonio en ácido acético diluido (que contiene ZrO<sub>2</sub> al 30 %) con agitación.

**CE 2.7.2 Revestimiento**

45 La suspensión se revistió sobre núcleos de cerámica celular 1"Dx3"L que tienen una densidad celular de 65 cpsc (celdas por cm cuadrado) (400 cpsc (celdas por pulgada al cuadrado)) y un espesor de la pared de 6,5 mm. Los núcleos revestidos se secaron a 110 °C durante 3 horas y se calcinaron a 400 °C durante 1 hora. El procedimiento de revestimiento se repitió una vez para obtener una carga de revestimiento diana de 0,146 g/cm<sup>3</sup> (2,4 g/in<sup>3</sup>). La carga del revestimiento se define como la ganancia de peso seco sobre el panal de nido de abeja con respecto al volumen.

**CE 2.7.3 Medida de la eficacia de la Reducción Catalítica Selectiva de NOx**

50 Se midieron la eficacia de la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno y la selectividad de un núcleo de catalizador recién preparado de acuerdo con 2.7.2 mediante la adición de una mezcla de gas de alimentación de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> al 10 %, H<sub>2</sub>O al 5 %, equilibrada con N<sub>2</sub> a un reactor en estado estacionario que contenían un núcleo de catalizador 1"D x 3"L.



Para el ensayo catalítico, se dio forma al núcleo revestido en una sección transversal cuadrada envuelta con una malla cerámica de aislamiento y se colocó dentro de un tubo de reactor Inconel calentado con un horno eléctrico. Los gases, O<sub>2</sub> (del aire), N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se volvieron a calentar previamente en un horno precalentador antes de entrar al reactor. Los gases NO y NH<sub>3</sub> reactivos se introdujeron entre el horno precalentador y el reactor.

5 La reacción se realizó a una velocidad de espacio de 80.000 h<sup>-1</sup> a través del intervalo de temperaturas de 150 °C a 460 °C. La velocidad del espacio se define como el caudal de gas que comprende toda la mezcla de reacción dividido entre el volumen geométrico del núcleo del catalizador. Estas condiciones definen el ensayo convencional para catalizadores recién preparados.

10 La Figura 44 muestra los resultados del ensayo de SCR, que indican la eficacia catalítica y la selectividad del catalizador recién preparado.

#### CE 2.7.4 Medida de la estabilidad hidrotermal del catalizador

15 La estabilidad hidrotermal de catalizador se midió mediante envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador recién preparado que se ha descrito anteriormente en la sección CE 2.7.2 en presencia de H<sub>2</sub>O al 10 % en peso a 850 °C durante 6 horas, seguido de medida de la eficacia de SCR de los óxidos de nitrógeno en la selectividad mediante el mismo procedimiento, tal como se ha perfilado anteriormente en la sección CE 2.7.3, para la evaluación de SCR sobre un núcleo de catalizador recién preparado.

Los resultados de la eficacia de SCR y la selectividad del catalizador envejecido se representan en la Figura 45.

#### Breve descripción de las Figuras

20 La Figura 1 muestra el patrón de DRX del material zeolítico calcinado que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 1. Los patrones de difracción de rayos X con el procedimiento de polvo se registraron en un Siemens D-5000 con radiación Cu K alfa-1 monocromática, un soporte de muestra capilar que se usa para evitar una orientación preferente. Los datos de difracción se recogieron usando un detector sensible a la posición de Braun, en el intervalo de 8 a 96 ° (2 theta) y con un ancho de paso de 0,0678°. Isla inicial del índice del diagrama con el procedimiento de polvo se realizó usando el programa Treor90, implementado en polvo-X (Treor90 es un programa de dominio público que esta accesible libremente a través de la URL <http://www.ch.iucr.org/sincris-top/logiciel/>). En la figura, se muestra el ángulo 2 theta en ° a lo largo de la abcisa y las intensidades (LC = Recuentos Lin) se representa a lo largo de la ordenada.

30 La Figura 2 muestra un cristalito normal del material zeolítico calcinado que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 1, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala 20000:1).

La Figura 3 muestra el aumento del grado de cristalinidad de las muestras calcinadas obtenidas de acuerdo con el Ejemplo 2.

35 La Figura 4 muestra el patrón de DRX del producto calcinado que tiene una estructura de tipo CHA, obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 después de un tiempo de cristalización total de 92 h. Con respecto al procedimiento para determinar el patrón de DRX, véase la Figura 1.

La Figura 5 muestra el patrón de DRX de la muestra calcinada S1 obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3. Con respecto al procedimiento para determinar el patrón de DRX, véase la Figura 1.

40 La Figura 6 muestra el patrón de DRX de la muestra calcinada S2 obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3, que tiene una estructura de tipo CHA. Con respecto al procedimiento para determinar el patrón de DRX, véase la Figura 1.

La Figura 7 muestra el patrón de DRX de la muestra calcinada S3 obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3, que tiene una estructura de tipo CHA. Con respecto al procedimiento para determinar el patrón de DRX, véase la Figura 1.

45 La Figura 8 muestra esquemáticamente el aparato usado para secar por pulverización las muestras de acuerdo con el Ejemplo 3. Los signos de referencia (a) - (k) tienen el significado siguiente:

- 50 (a) secador por pulverización  
 (b) recipiente que contiene la muestra a someter a secado por pulverización  
 (c) bomba  
 (d) gas de atomización (gas de pulverización)  
 (e) calentamiento eléctrico  
 (f) gas de secado  
 (g) atomizador  
 (h) ciclón

- (i) sin gas
- (k) producto secado por pulverización

- 5 La Figura 9 muestra el patrón de DRX de la muestra calcinada S4 obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3, que tiene una estructura de tipo CHA. Con respecto al procedimiento para determinar el patrón de DRX, véase la Figura 1.
- La Figura 10 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado S4 que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 3, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 200:1).
- La Figura 11 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado S4 que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 3, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 1000:1).
- 10 La Figura 12 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado S4 que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 3, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 5000:1).
- La Figura 13 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado S4 que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 3, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 20000:1).
- 15 La Figura 14 muestra el patrón de DRX de la muestra calcinada S5 obtenidos de acuerdo con el Ejemplo 3, que tiene una estructura de tipo CHA. Con respecto al procedimiento para determinar el patrón de DRX, véase la Figura 1.
- La Figura 15 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado S5 que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 3, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 200:1).
- 20 La Figura 16 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado S5 que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 3, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 1000:1).
- La Figura 17 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado S5 que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 3, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 5000:1).
- La Figura 18 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado S5 que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 3, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 20000:1).
- 25 La Figura 19 muestra el resultado de un ensayo de SCR de la muestra S5 aplicada sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con el Ejemplo 4 (catalizador de SCR recién preparado). La abreviatura "T" representa la temperatura de entrada en °C, la abreviatura "%" para la conversión de NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>. La abreviatura "ppm" representa la generación de N<sub>2</sub>O. Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos:
- 30
- ◆ NO<sub>x</sub> (conversión)
  - NH<sub>3</sub> (conversión)
  - ▲ N<sub>2</sub>O (producción)
- La Figura 20 muestra el resultado de un ensayo de SCR de la muestra S5 aplicada sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con el Ejemplo 4 (catalizador de SCR envejecido). La abreviatura "T" representa la temperatura de entrada en °C, la abreviatura "%" para la conversión de NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>. La abreviatura "ppm" representa la generación de N<sub>2</sub>O. Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos:
- 35
- ◆ NO<sub>x</sub> (conversión)
  - NH<sub>3</sub> (conversión)
  - ▲ N<sub>2</sub>O (producción)
- 40
- La Figura 21 muestra el patrón de DRX del material zeolítico calcinado que contiene Cu y La que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 5. Con respecto al procedimiento para determinar el patrón de DRX, véase la Figura 1.
- 45 La Figura 22 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que contiene Cu y La que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 5, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 1000:1).
- La Figura 23 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que contiene Cu y La que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 5, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 5000:1).
- 50 La Figura 24 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que contiene Cu y La que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 5, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5

kV; escala: 20000:1).

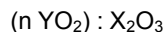
- La Figura 25 muestra el patrón de DRX del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 6. Con respecto al procedimiento para determinar el patrón de DRX, véase la Figura 1.
- 5 La Figura 26 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 6, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 1000:1).
- La Figura 27 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 6, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 5000:1).
- 10 La Figura 28 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 6, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 20000:1).
- La Figura 29 muestra el resultado de un ensayo de SCR del material obtenido de acuerdo con ejemplo 6 aplicado sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con ejemplo 7 (SCR recién preparado). La abreviatura "T" representa la temperatura de entrada en °C, la abreviatura "%" para la conversión de NO<sub>x</sub> y NH<sub>3</sub>. La abreviatura "ppm" representa la generación de N<sub>2</sub>O. Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos:
- 15
- ◆ NO<sub>x</sub> (conversión)
  - NH<sub>3</sub> (conversión)
  - ▲ N<sub>2</sub>O (producción)
- 20 La Figura 30 muestra el resultado de un ensayo de SCR del material obtenido de acuerdo con ejemplo 6 aplicado sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con ejemplo 7 (SCR envejecido). La abreviatura "T" representa la temperatura de entrada en °C, la abreviatura "%" para la conversión de NO<sub>x</sub> y NH<sub>3</sub>. La abreviatura "ppm" representa la generación de N<sub>2</sub>O. Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos:
- 25
- ◆ NO<sub>x</sub> (conversión)
  - NH<sub>3</sub> (conversión)
  - ▲ N<sub>2</sub>O (producción)
- 30 La Figura 31 muestra el resultado de un ensayo de SCR del material obtenido de acuerdo con ejemplo CE 1.3.1 de acuerdo con la técnica anterior aplicado sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con CE 1.3.2 (catalizador de SCR recién preparado de CE 1.3.3). La abreviatura "T" representa la temperatura de entrada en °C, la abreviatura "%" para la conversión de NO<sub>x</sub> y NH<sub>3</sub>. La abreviatura "ppm" para la generación de N<sub>2</sub>O. Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos:
- 35
- ◆ NO<sub>x</sub> (conversión)
  - NH<sub>3</sub> (conversión)
  - ▲ N<sub>2</sub>O (producción)
- La Figura 32 muestra el resultado de un ensayo de SCR del material obtenido de acuerdo con ejemplo CE 1.3.1 de acuerdo con la técnica anterior aplicado sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con CE 1.3.2 (catalizador de SCR envejecido de CE 1.3.4). La abreviatura "T" representa la temperatura de entrada en °C, la abreviatura "%" para la conversión de NO<sub>x</sub> y NH<sub>3</sub>. La abreviatura "ppm" para la generación de N<sub>2</sub>O. Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos:
- 40
- ◆ NO<sub>x</sub> (conversión)
  - NH<sub>3</sub> (conversión)
  - ▲ N<sub>2</sub>O (producción)
- 45 La Figura 33 muestra el patrón de DRX del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 8 después de un tiempo de cristalización de 48 horas. Con respecto al procedimiento para determinar el patrón de DRX, véase la descripción de la Figura 1 mencionada anteriormente.
- 50 La Figura 34 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 8 después de un tiempo de cristalización de 48 horas, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 1000:1).
- La Figura 35 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 8 después de un tiempo de cristalización de 48 horas, determinado

por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 5000:1).

- La Figura 36 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 8 después de un tiempo de cristalización de 48 horas, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 20000:1).
- 5 La Figura 37 muestra el resultado de un ensayo de SCR del material obtenido de acuerdo con el Ejemplo 8 aplicado sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con ejemplo 9 (SCR recién preparado). La abreviatura "T" representa la temperatura de entrada en °C, la abreviatura "%" para la conversión de NO<sub>x</sub>, y NH<sub>3</sub>. La abreviatura "ppm" para la generación de N<sub>2</sub>O. Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos:
- 10
- ◆ NO<sub>x</sub> (conversión)
  - NH<sub>3</sub> (conversión)
  - ▲ N<sub>2</sub>O (producción)
- La Figura 38 muestra el resultado de un ensayo de SCR del material obtenido de acuerdo con el Ejemplo 8 aplicado sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con ejemplo 9 (SCR envejecido). La abreviatura "T" representa la temperatura de entrada en °C, la abreviatura "%" para la conversión de NO<sub>x</sub>, y NH<sub>3</sub>. La abreviatura "ppm" para la generación de N<sub>2</sub>O. Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos
- 15
- ◆ NO<sub>x</sub> (conversión)
  - NH<sub>3</sub> (conversión)
  - ▲ N<sub>2</sub>O (producción)
- 20
- La Figura 39 muestra el patrón de DRX del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 10 después de un tiempo de cristalización de 48 horas. Con respecto al procedimiento para determinar el patrón de DRX, véase la descripción de la Figura 1 mencionada anteriormente.
- 25 La Figura 40 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 10 después de un tiempo de cristalización de 48 horas, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 1000:1).
- La Figura 41 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 10 después de un tiempo de cristalización de 48 horas, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 5000:1).
- 30
- La Figura 42 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el Ejemplo 10 después de un tiempo de cristalización de 48 horas, determinado por MEB (Figura con electrones secundarios a 5 kV; escala: 20000:1).
- La Figura 43 muestra el patrón de DRX del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene una estructura de tipo CHA de acuerdo con el ejemplo comparativo CE 2 después de un tiempo de cristalización de 40 horas. Con respecto al procedimiento para determinar el patrón de DRX, véase la descripción de la Figura 1 mencionada anteriormente.
- 35
- La Figura 44 muestra el resultado de un ensayo de SCR del material obtenido de acuerdo con el ejemplo comparativo CE 2 aplicado sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con el ejemplo comparativo CE 2.7.3 (SCR recién preparado). La abreviatura "T" representa la temperatura de entrada en °C, la abreviatura "%" para la conversión de NO<sub>x</sub>, y NH<sub>3</sub>. La abreviatura "ppm" para la generación de N<sub>2</sub>O. Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos:
- 40
- ◆ NO<sub>x</sub> (conversión)
  - NH<sub>3</sub> (conversión)
  - ▲ N<sub>2</sub>O (producción)
- 45
- La Figura 45 muestra el resultado de un ensayo de SCR del material obtenido de acuerdo con el ejemplo comparativo CE 2 aplicado sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con el ejemplo comparativo 2.7.4 (SCR envejecido). La abreviatura "T" representa la temperatura de entrada en °C, la abreviatura "%" para la conversión de NO<sub>x</sub>, y NH<sub>3</sub>. La abreviatura "ppm" para la generación de N<sub>2</sub>O. Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos:
- 50
- ◆ NO<sub>x</sub> (conversión)
  - NH<sub>3</sub> (conversión)
  - ▲ N<sub>2</sub>O (producción)

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un material zeolítico que contiene cobre que tienen una estructura de armazón de CHA y una composición que comprende la relación molar



5 en la que X es un elemento trivalente, Y es un elemento tetravalente, y en la que n es al menos 10, preferentemente al menos 15, procedimiento que comprende

(i) preparación de una solución acuosa que contiene al menos una fuente para  $X_2O_3$  y al menos una fuente para  $YO_2$ , al menos un agente de dirección de estructuras adecuado para la preparación de un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de CHA, y al menos una fuente de Cu, en el que dicha solución acuosa no contiene una fuente de fósforo y tiene un contenido de metal alcalino de 1000 ppm o inferior;

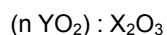
10 (ii) cristalización hidrotermal de la solución acuosa de acuerdo con (i) que no contiene una fuente de fósforo, obteniendo una suspensión que contiene el material zeolítico que contiene cobre que tiene una estructura de armazón de CHA;

15 en el que el agente de dirección de estructuras es una mezcla de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio e hidróxido de benciltrimetilamonio o una mezcla de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio o una mezcla de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio e hidróxido de benciltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio, en el que la relación molar de hidróxido de 1-adamantiltrimetilamonio a hidróxido de benciltrimetilamonio o a hidróxido de tetrametilamonio o a la suma de hidróxido de benciltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio está en el intervalo de 1 : 5 a 1 : 1.

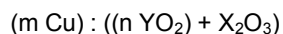
20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que X se selecciona entre el grupo que consiste en Al, B, In, G, y una mezcla de dos o más de los mismos; y en el que Y se selecciona entre el grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge, y una mezcla de dos o más de los mismos; siendo X preferentemente Al y siendo Y preferentemente Si.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que una solución acuosa que contiene Cu y amoníaco se usa como fuente de Cu.

25 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que, para la preparación de la solución acuosa de acuerdo con (i), la al menos una fuente para  $YO_2$ , la al menos una fuente para  $X_2O_3$  y la fuente de Cu se usan en cantidades de modo que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presenta una relación molar



30 en la que n es al menos 10, más preferentemente al menos 15, más preferentemente en el intervalo de 15 a 70, y una relación molar



en la que m es al menos 0,005, preferentemente en el intervalo de 0,02 a 0,04.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el pH de la solución acuosa sujeta a (ii) está en el intervalo de 12 a 14.

35 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii) se realiza a una temperatura en el intervalo de 100 a 200 °C y durante un periodo de tiempo de 12 a 144 h.

7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la solución acuosa sometida a cristalización hidrotermal de acuerdo con (ii) contiene una fuente de La, preferentemente en una cantidad tal que la relación atómica La : Cu está en el intervalo de 1 :10 a 1 :100.

40 8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende adicionalmente

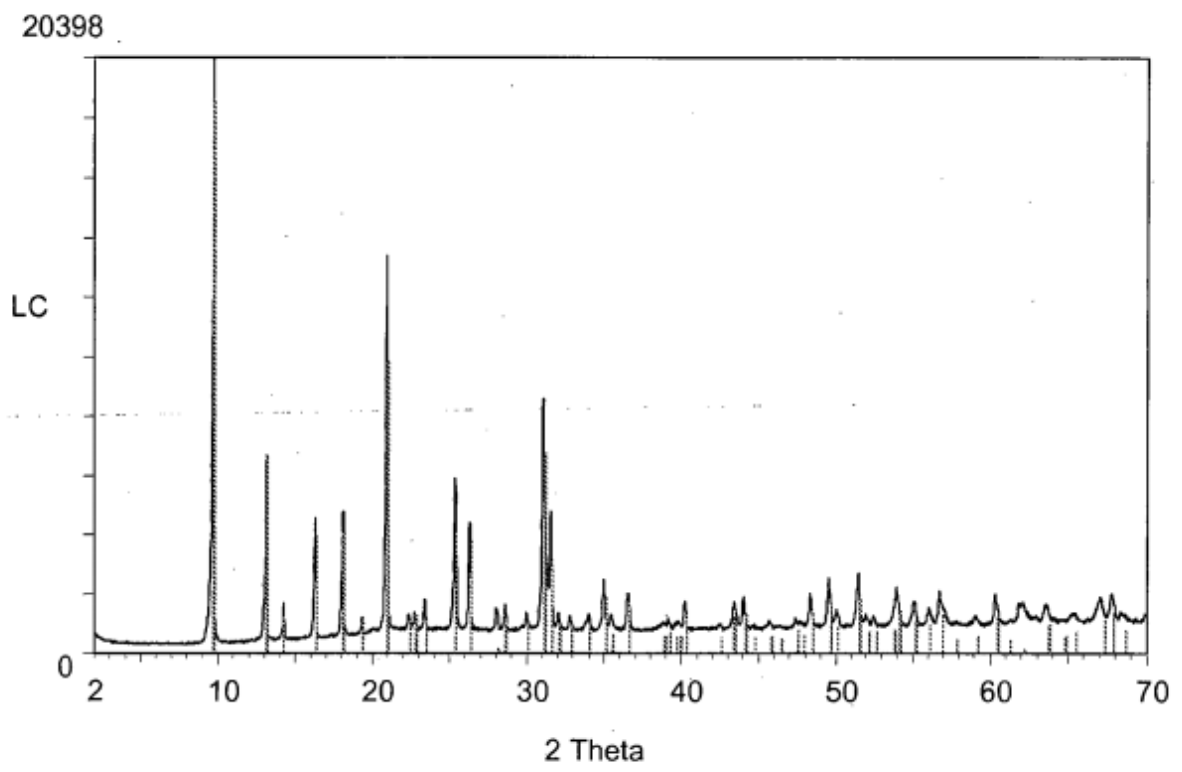
(iii) separar el material zeolítico que contiene Cu de la suspensión obtenida de acuerdo con (ii);

(iv) secar el material zeolítico que contiene Cu, separado de acuerdo con (iii), a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C;

45 (v) calcinar el material zeolítico que contiene Cu, secado de acuerdo con (iv), a una temperatura en el intervalo de 300 a 600 °C.

9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que, después de (i), no se usa ninguna fuente de Cu.

Fig.1



**Fig. 2**

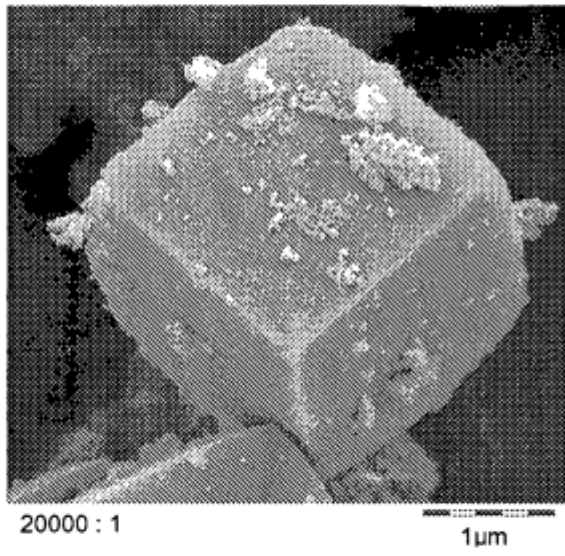


Fig. 3

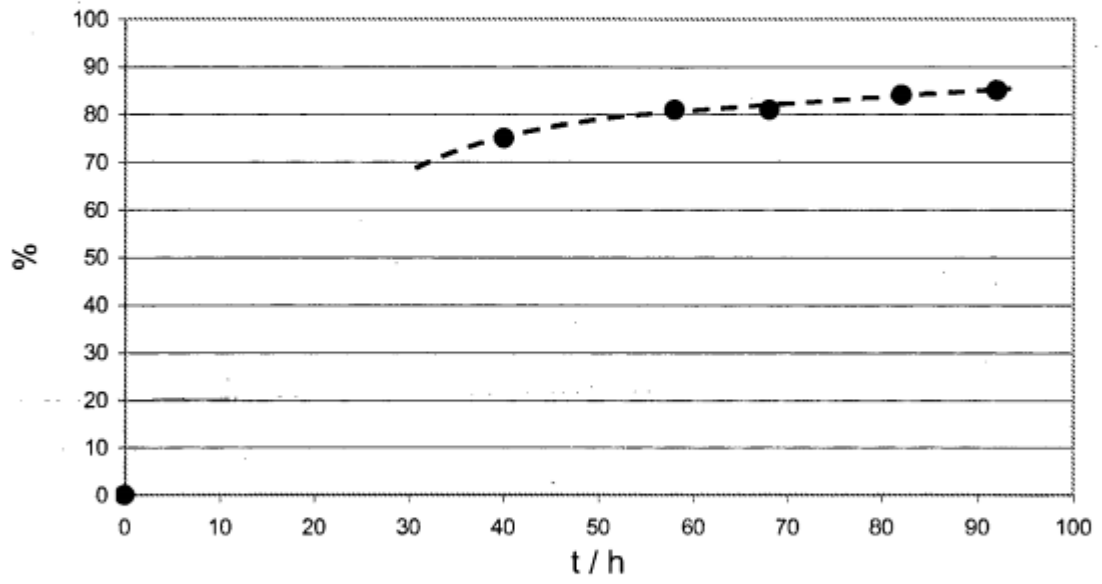




Fig. 4

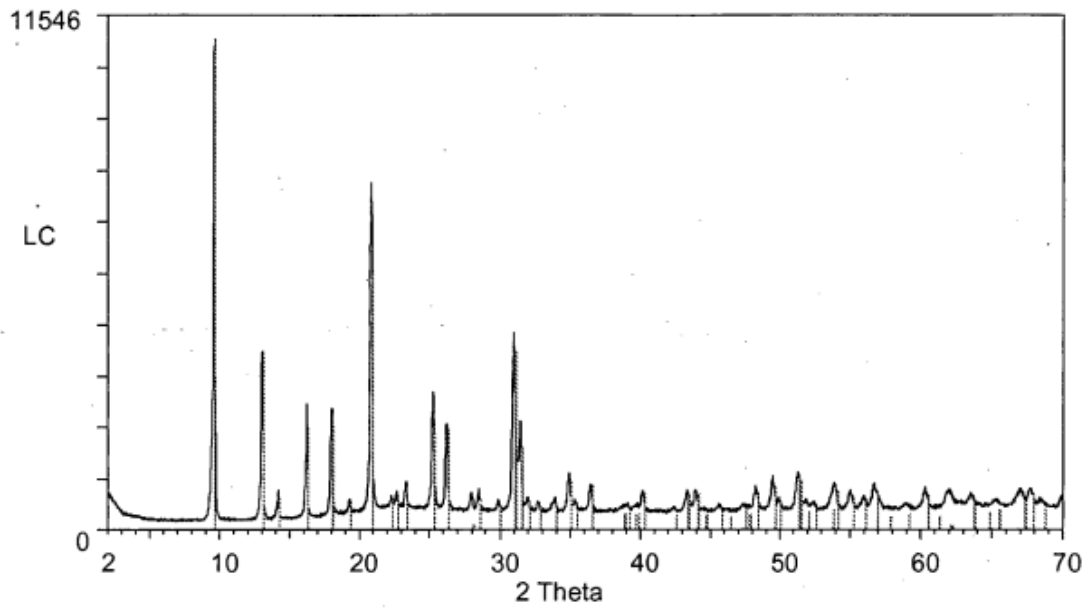


Fig. 5

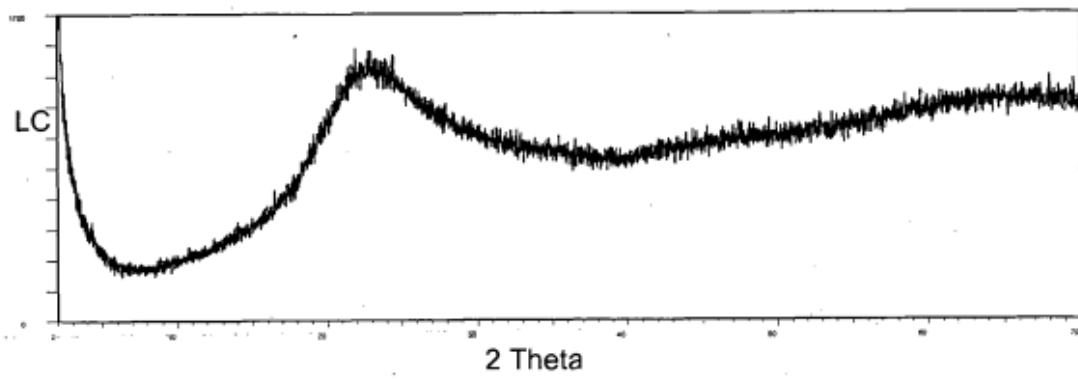


Fig. 6

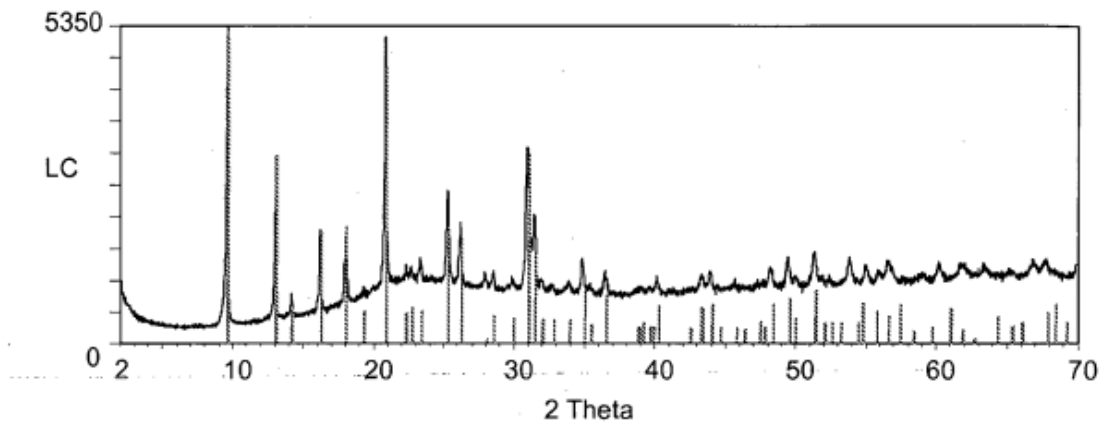


Fig. 7

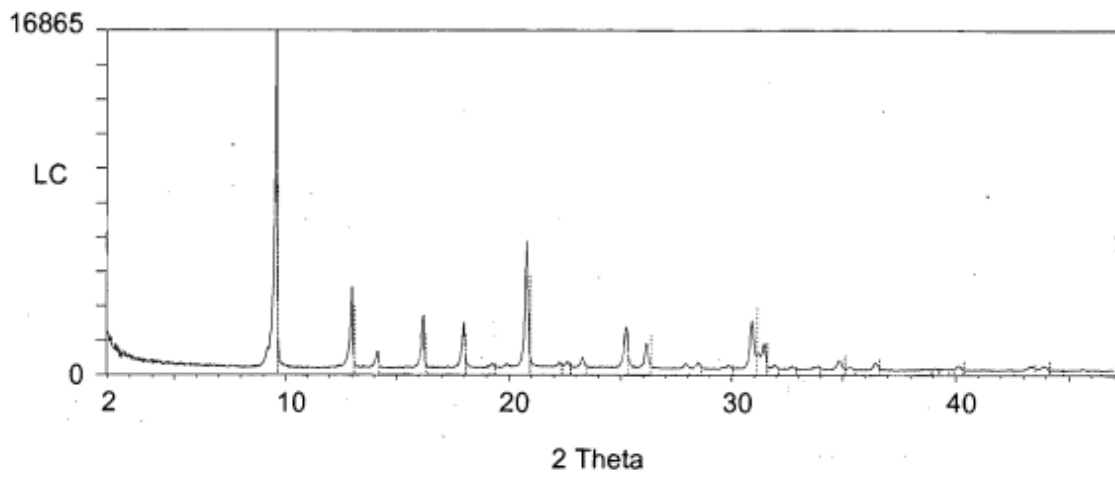


Fig. 8

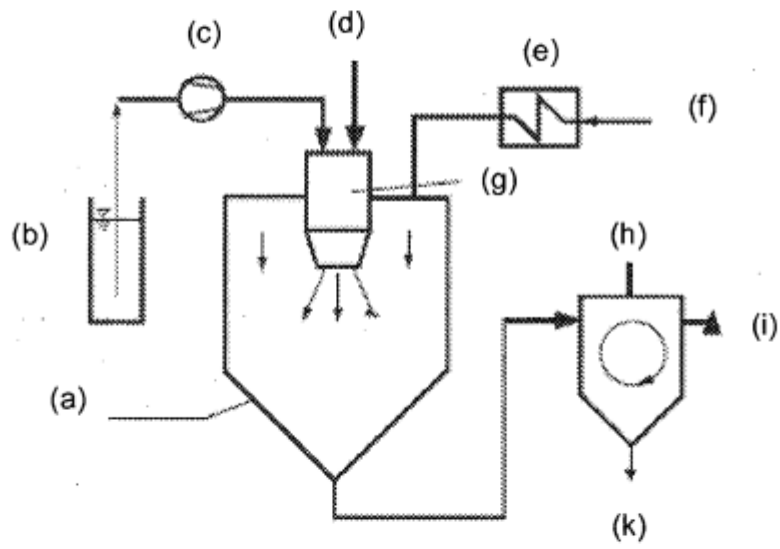
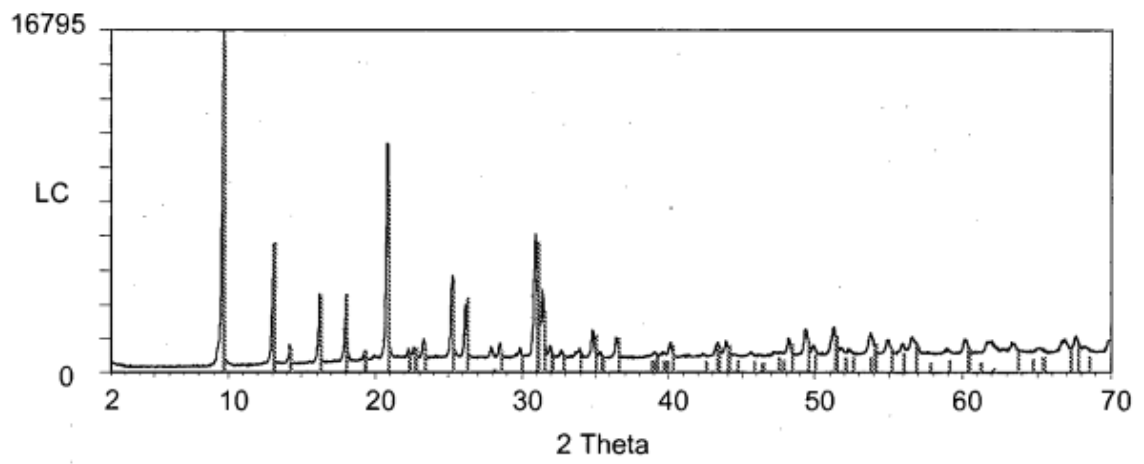


Fig. 9



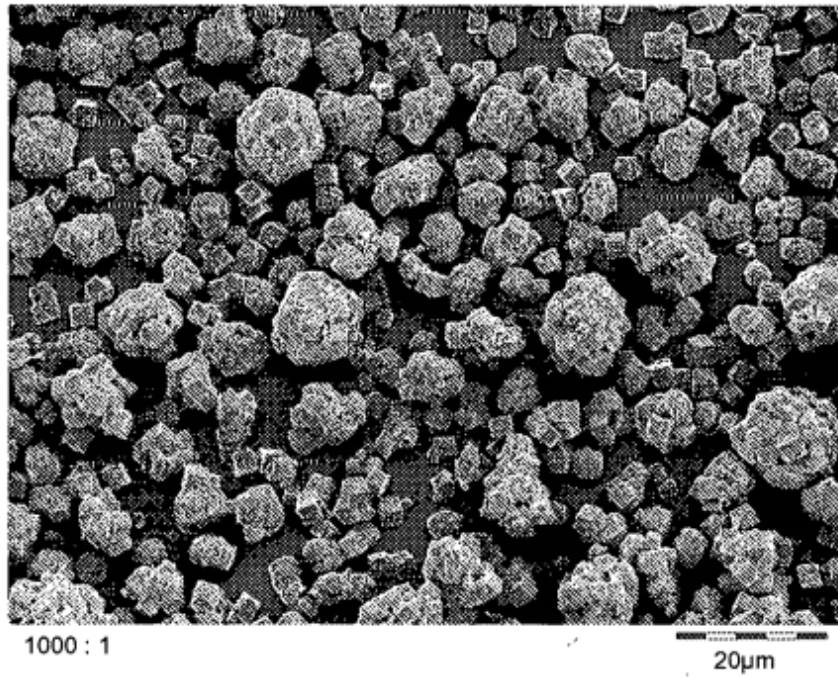
**Fig. 10**



200 : 1

100µm

Fig. 11





**Fig. 12**

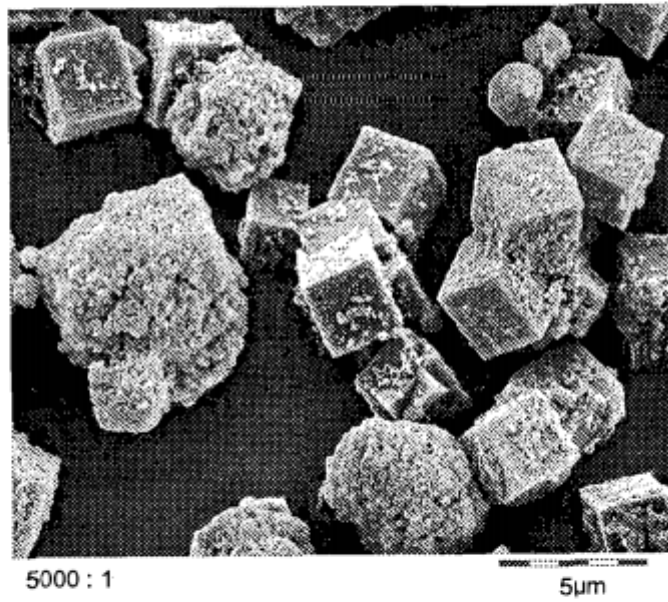


Fig. 13

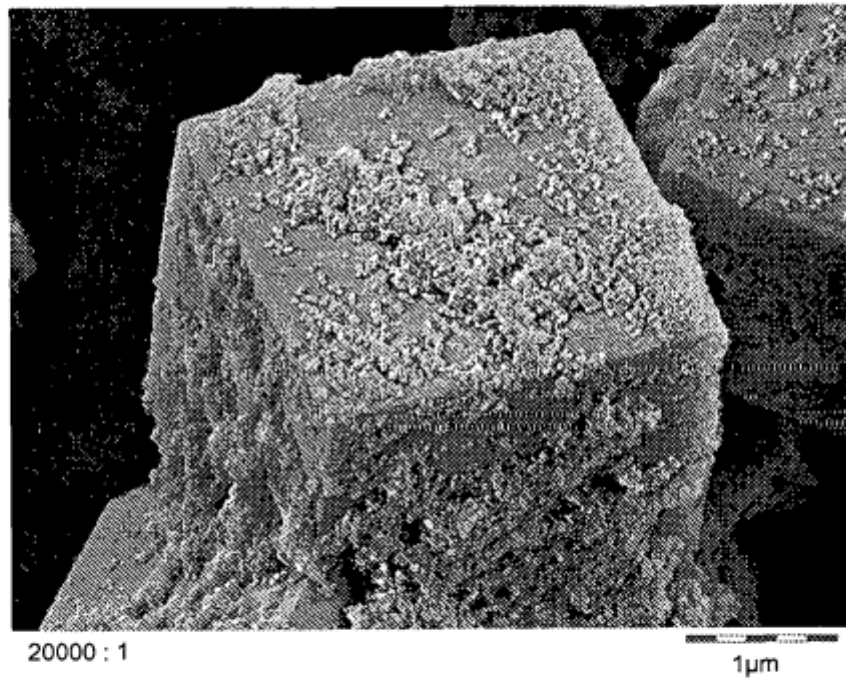


Fig. 14

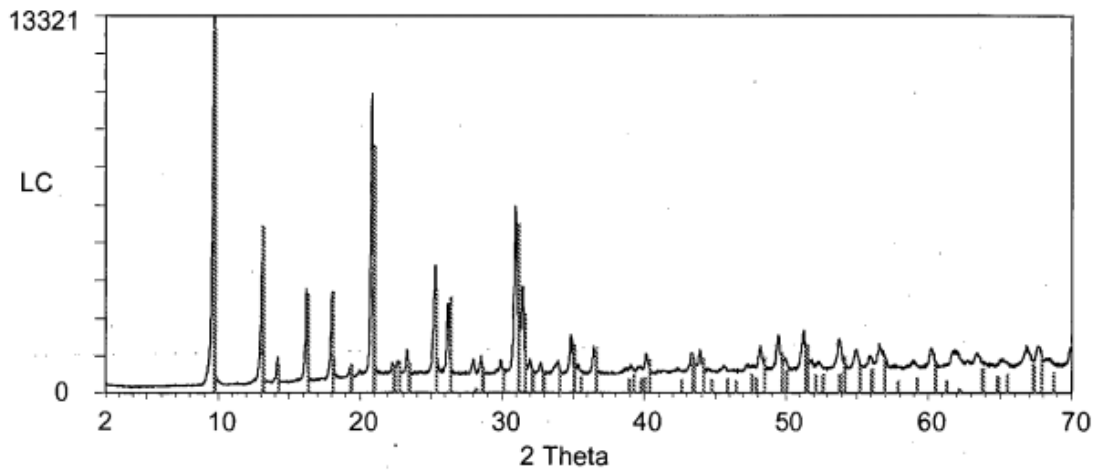


Fig. 15

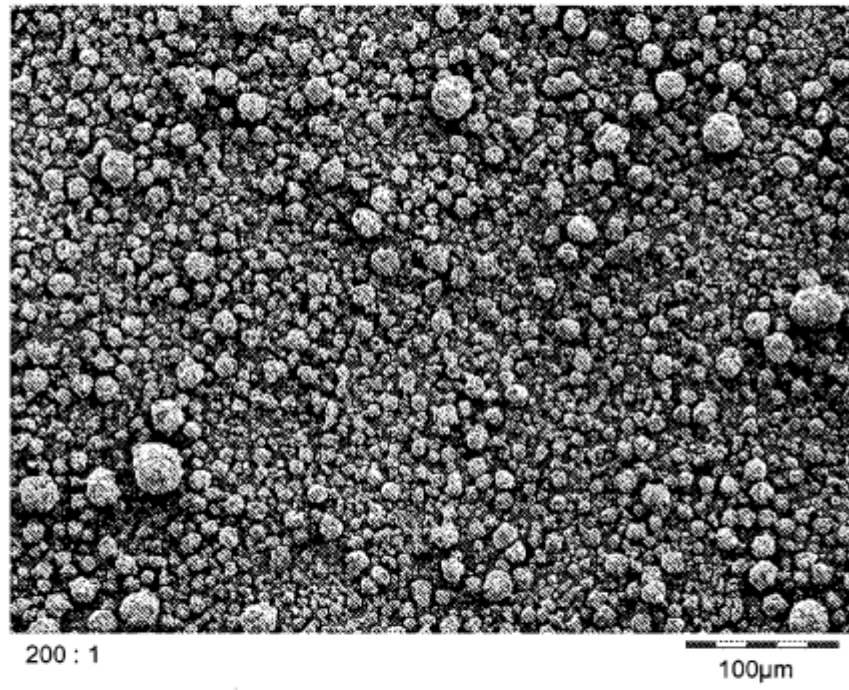


Fig. 16

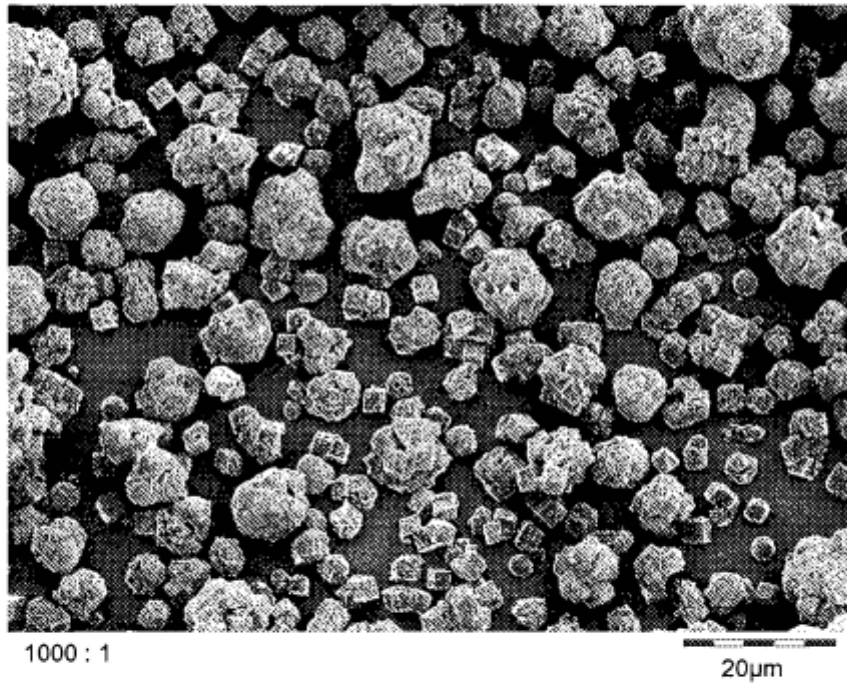
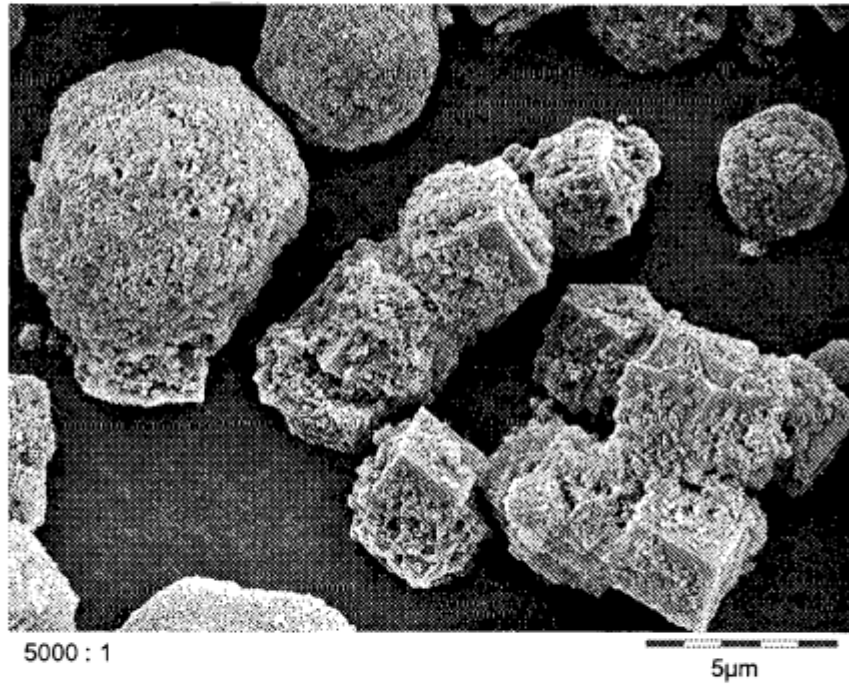


Fig. 17



**Fig. 18**

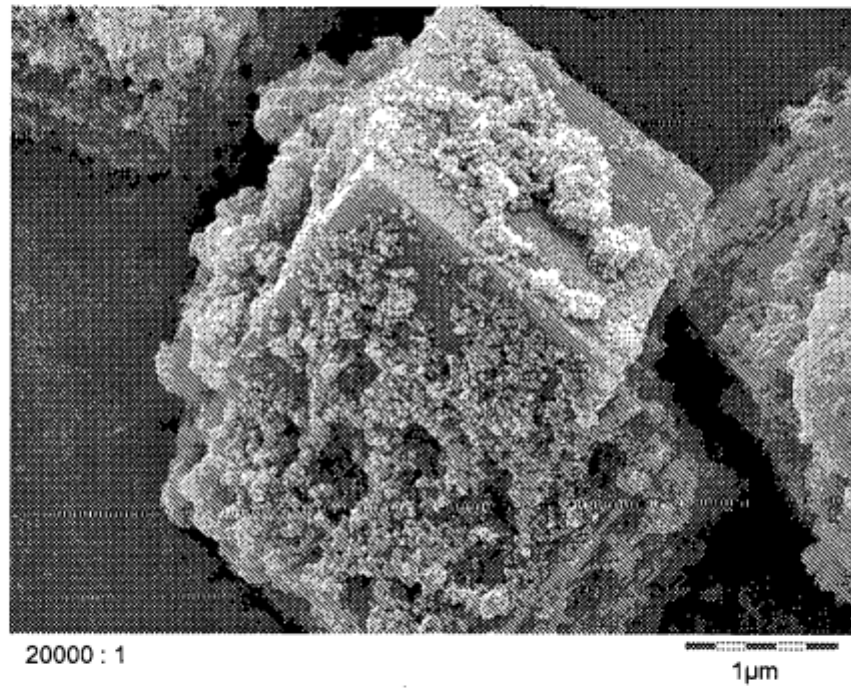


Fig. 19

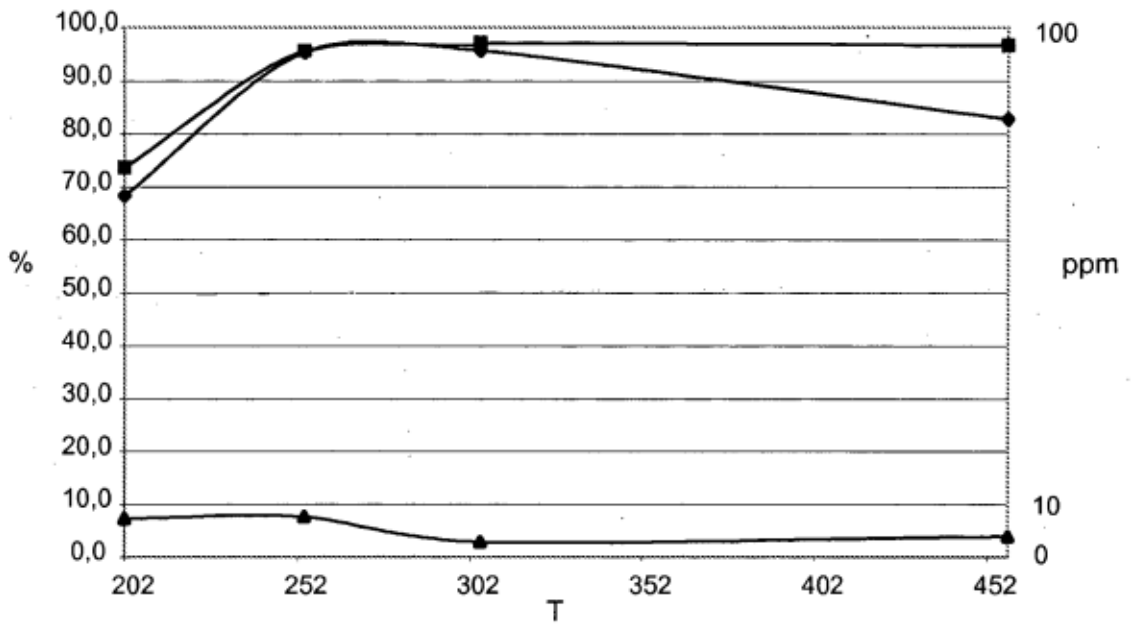




Fig. 20

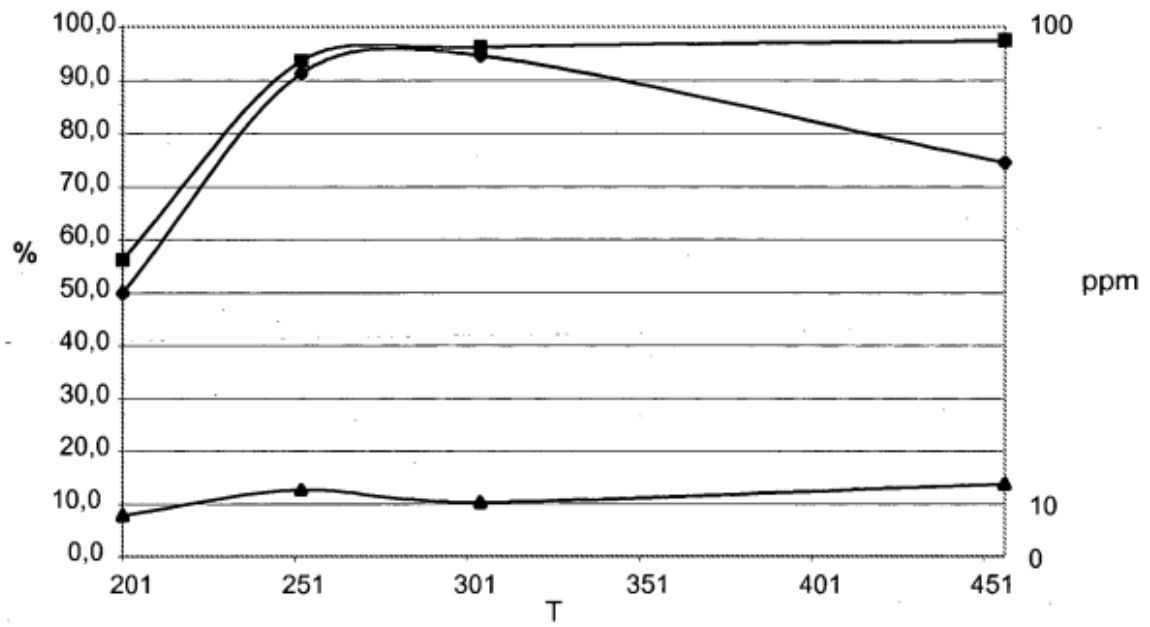


Fig. 21

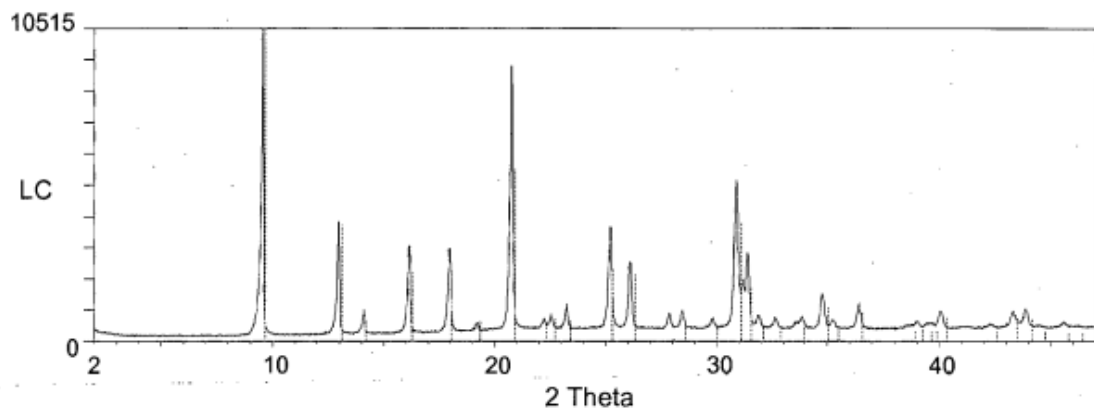


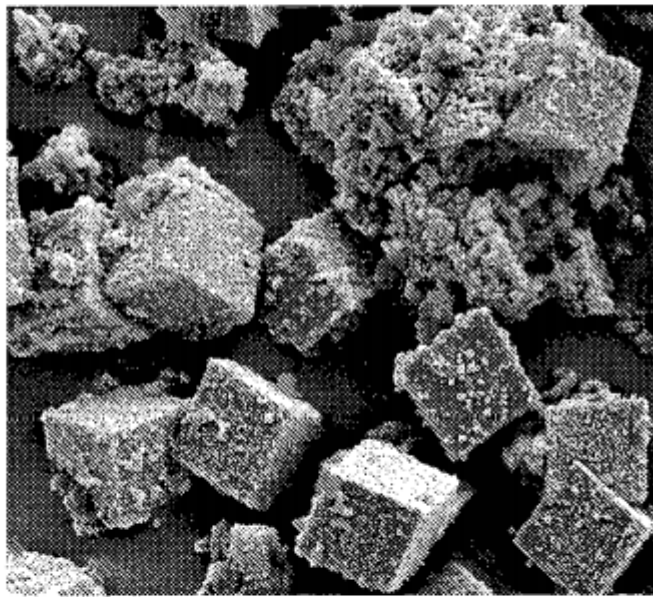
Fig. 22



1000 : 1

20µm

Fig. 23



5000 : 1

5µm

Fig. 24

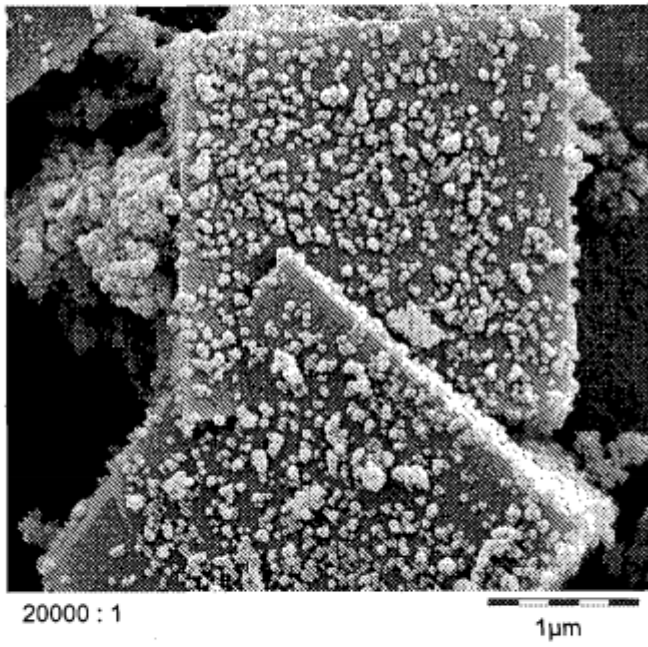


Fig. 25

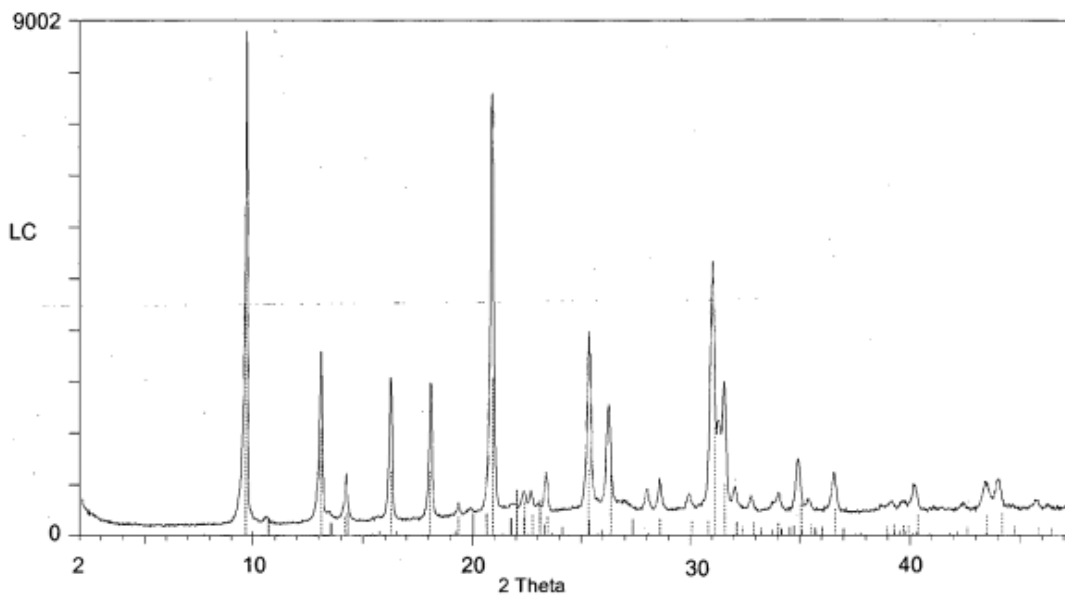
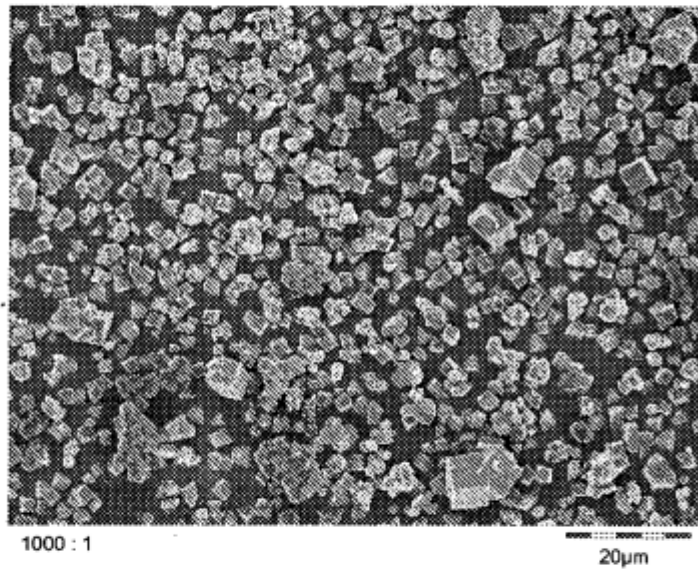
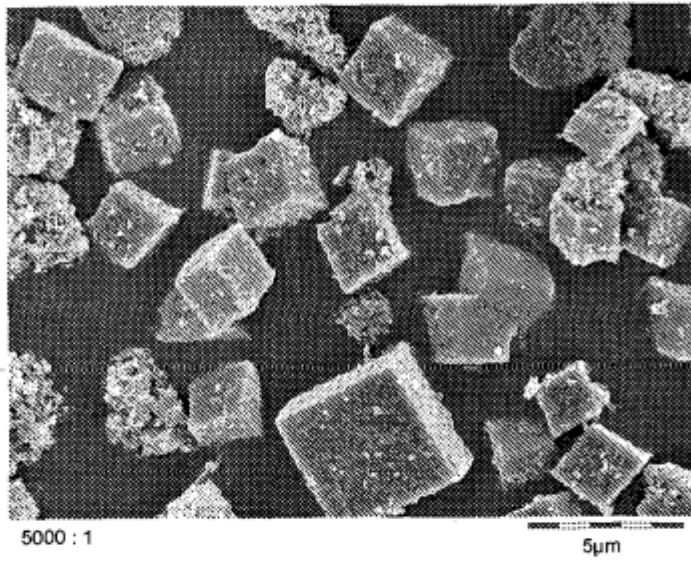


Fig. 26



**Fig. 27**





**Fig. 28**

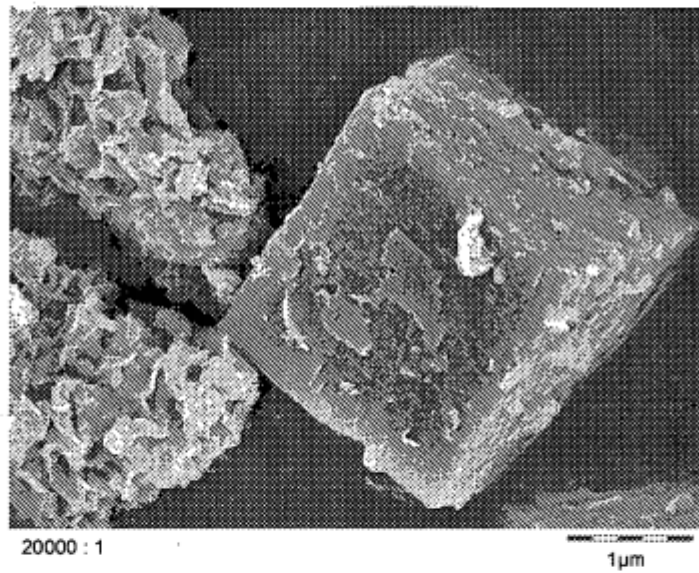


Fig. 29

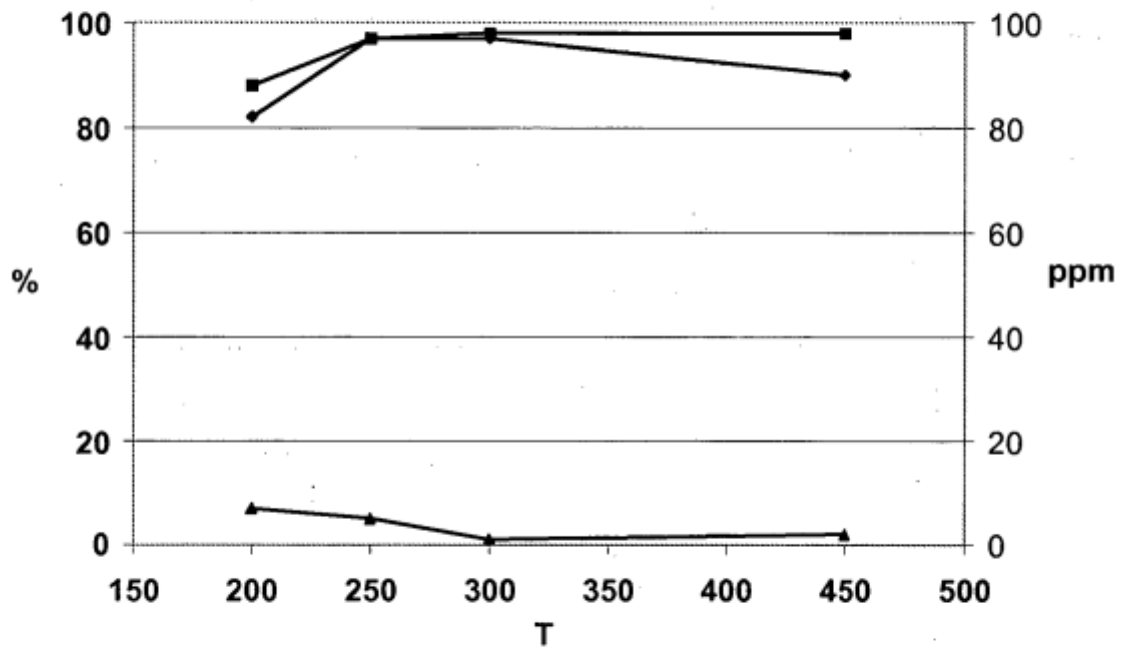


Fig. 30

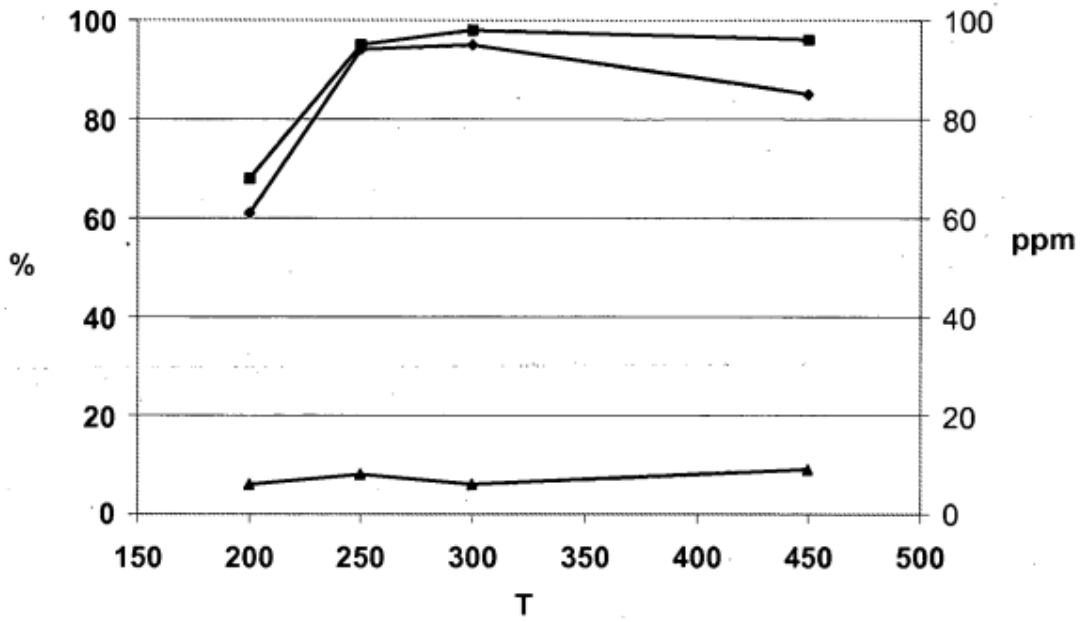


Fig. 31

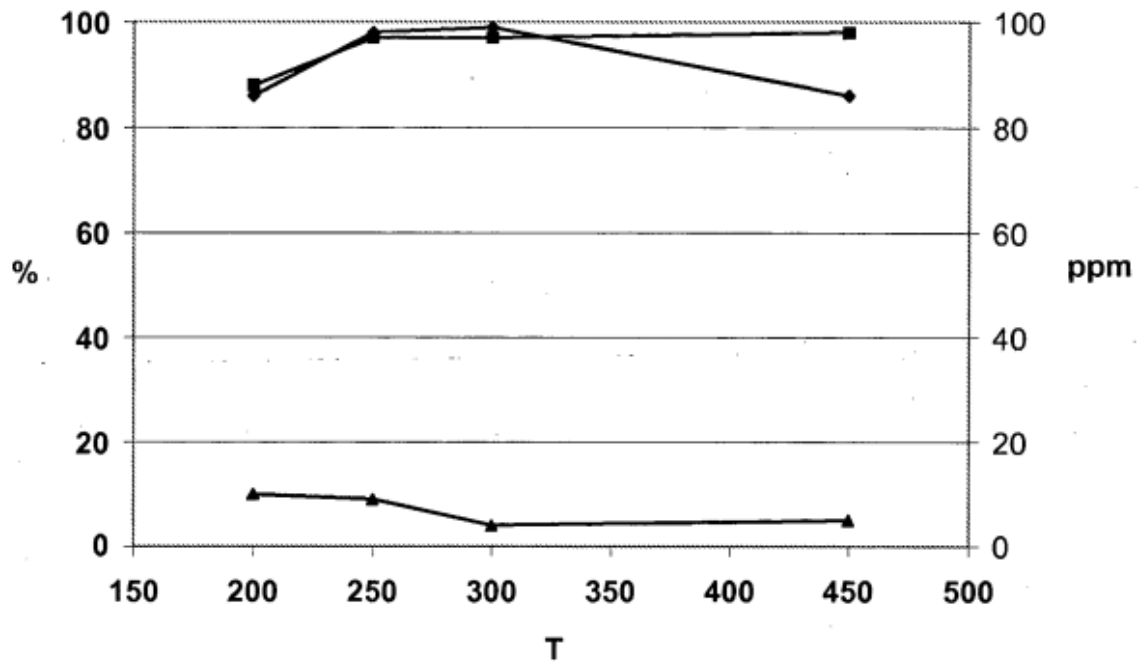


Fig. 32

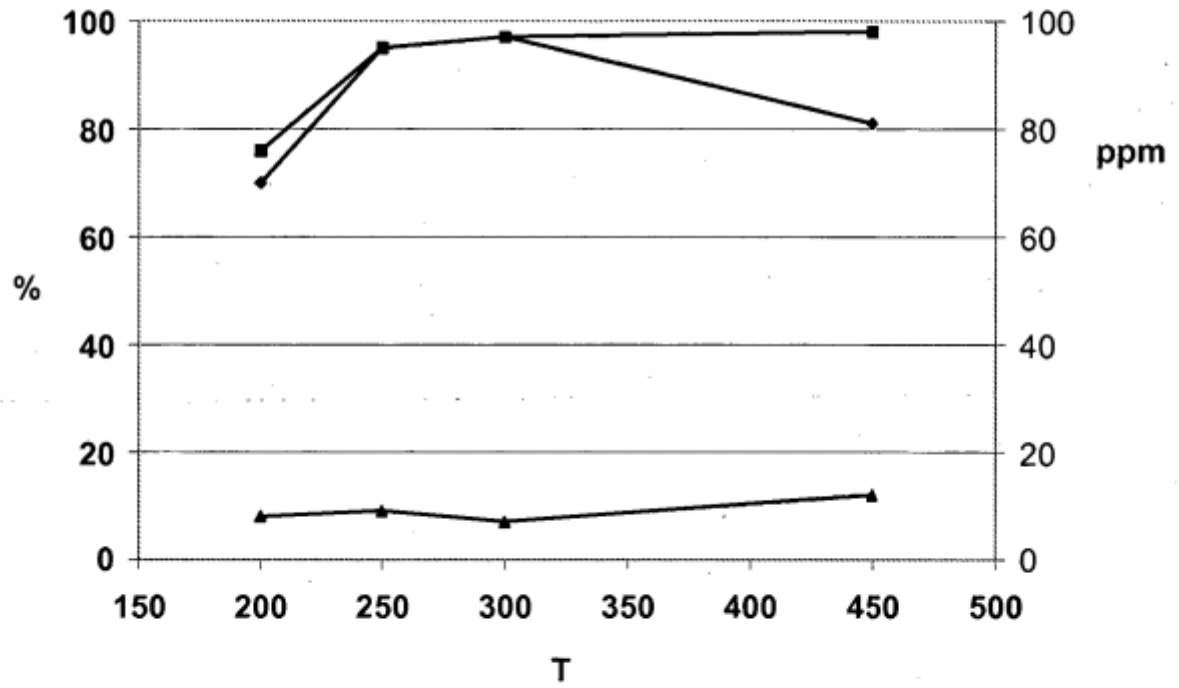
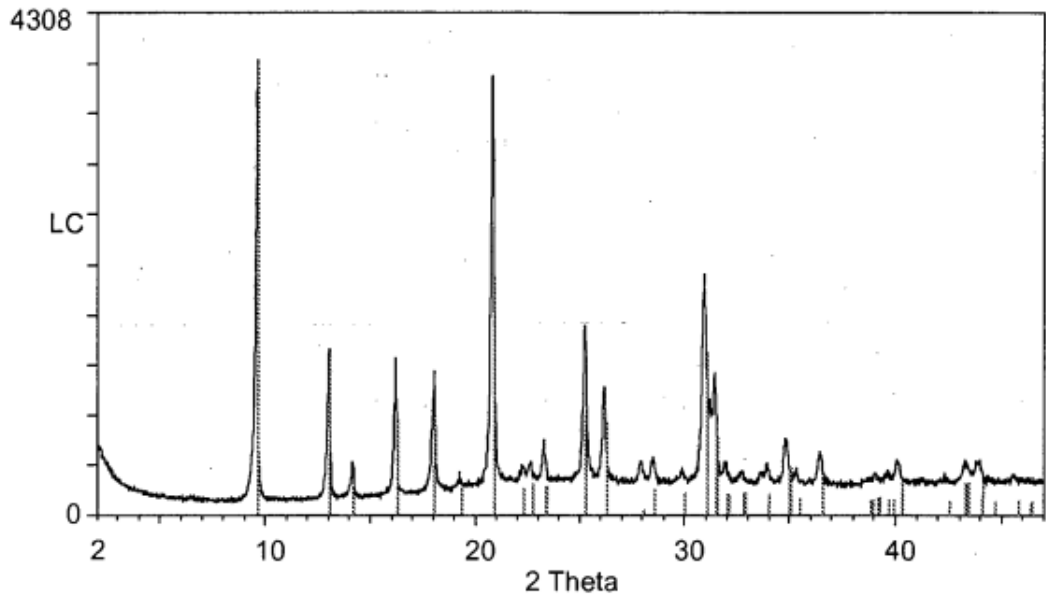
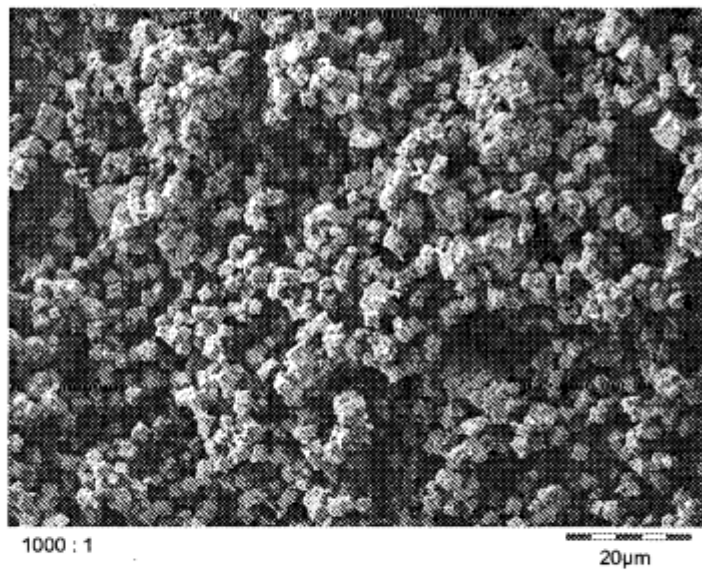


Fig. 33



**Fig. 34**



**Fig. 35**

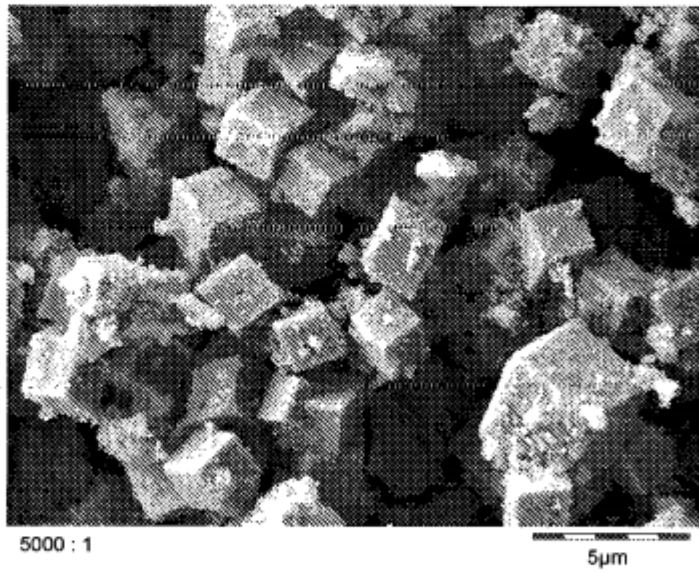




Fig. 36

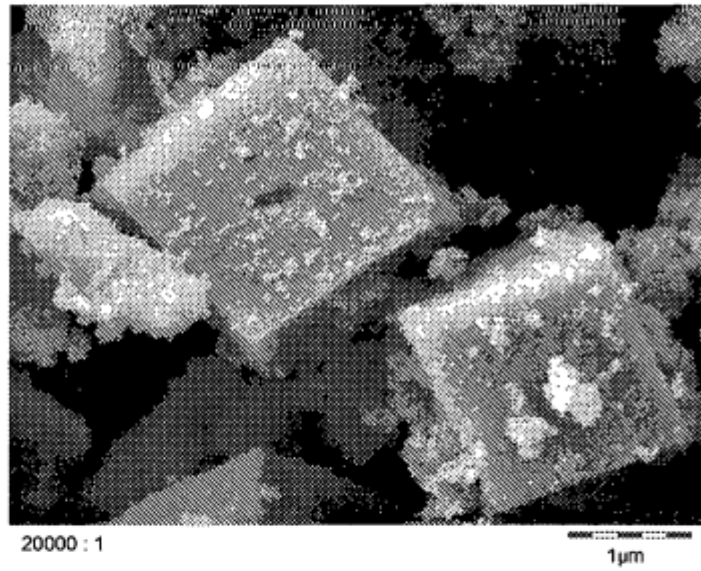


Fig. 37

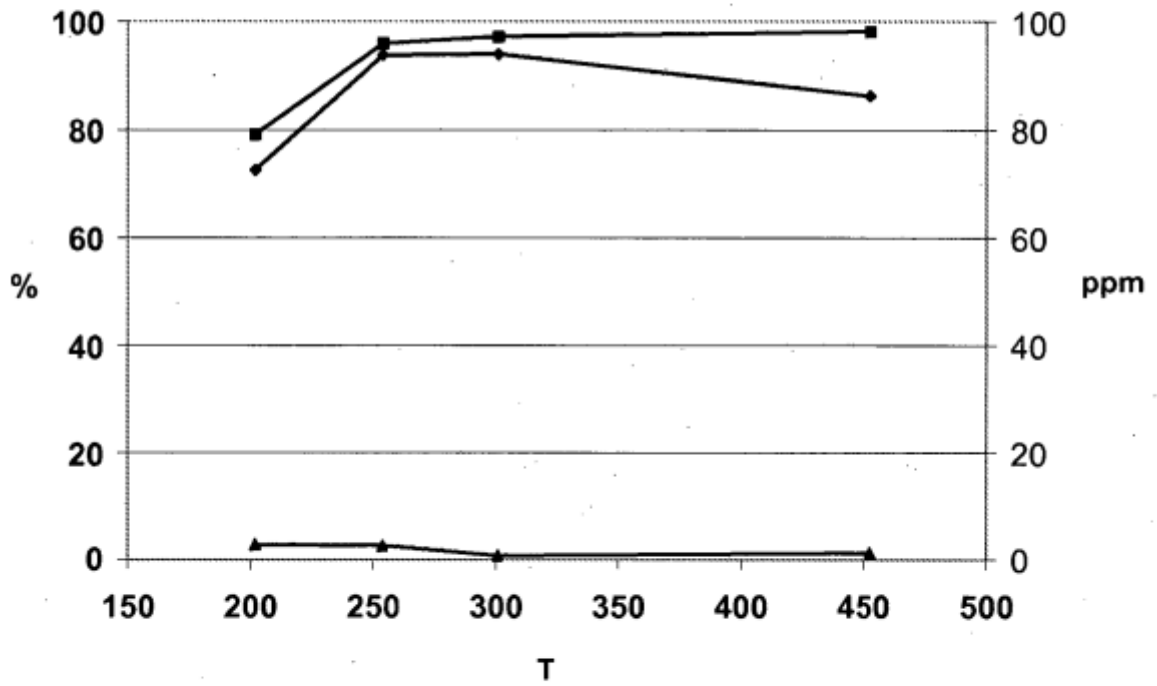


Fig. 38

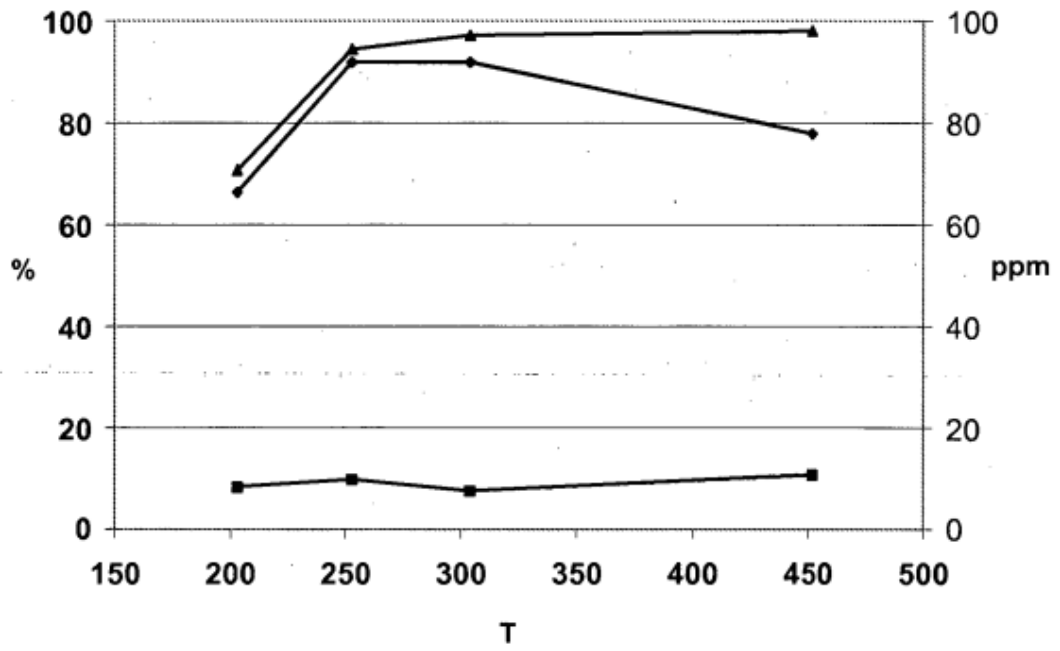
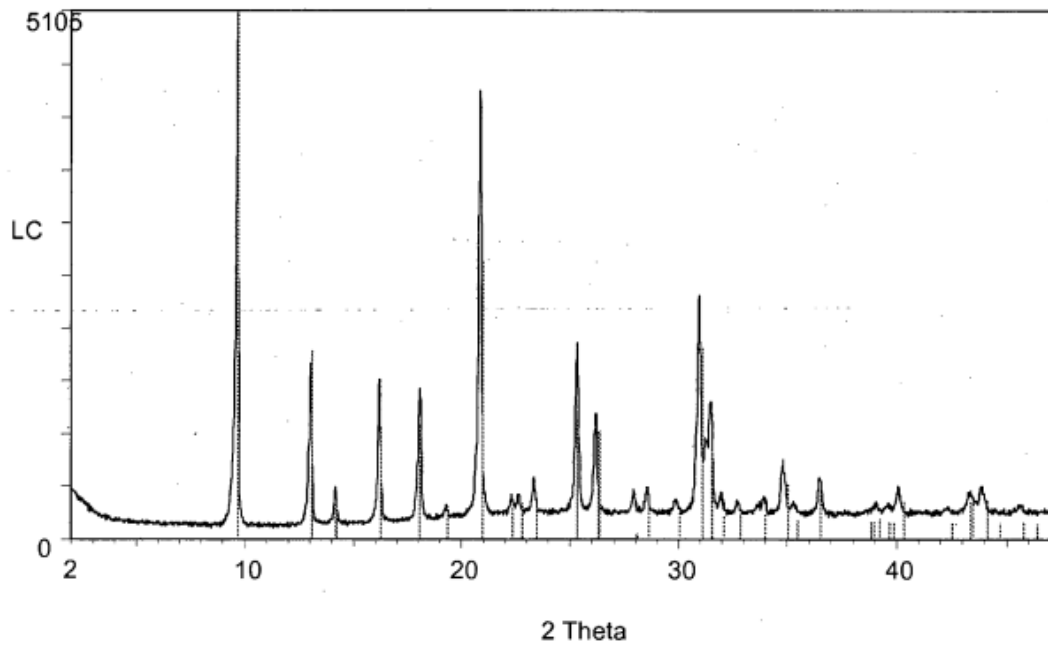
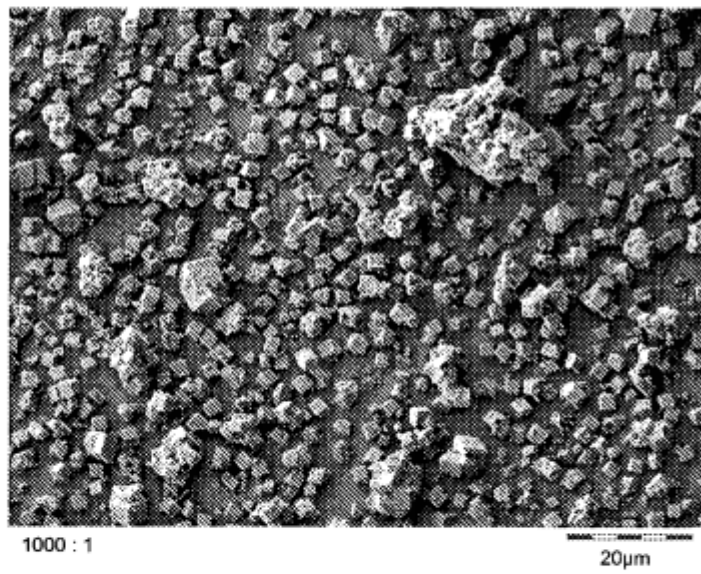


Fig. 39



**Fig. 40**



**Fig. 41**

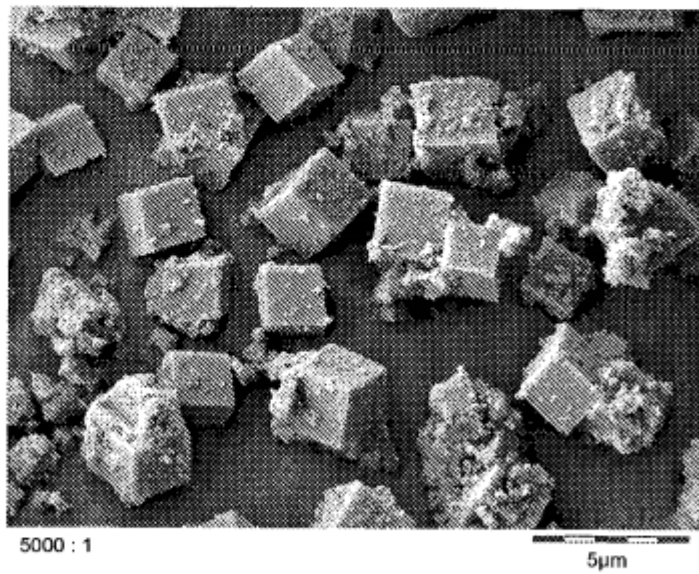


Fig. 42

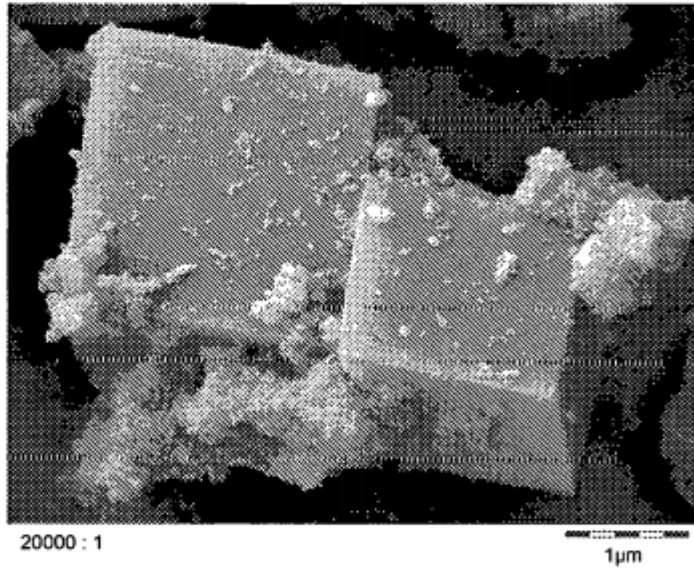


Fig. 43

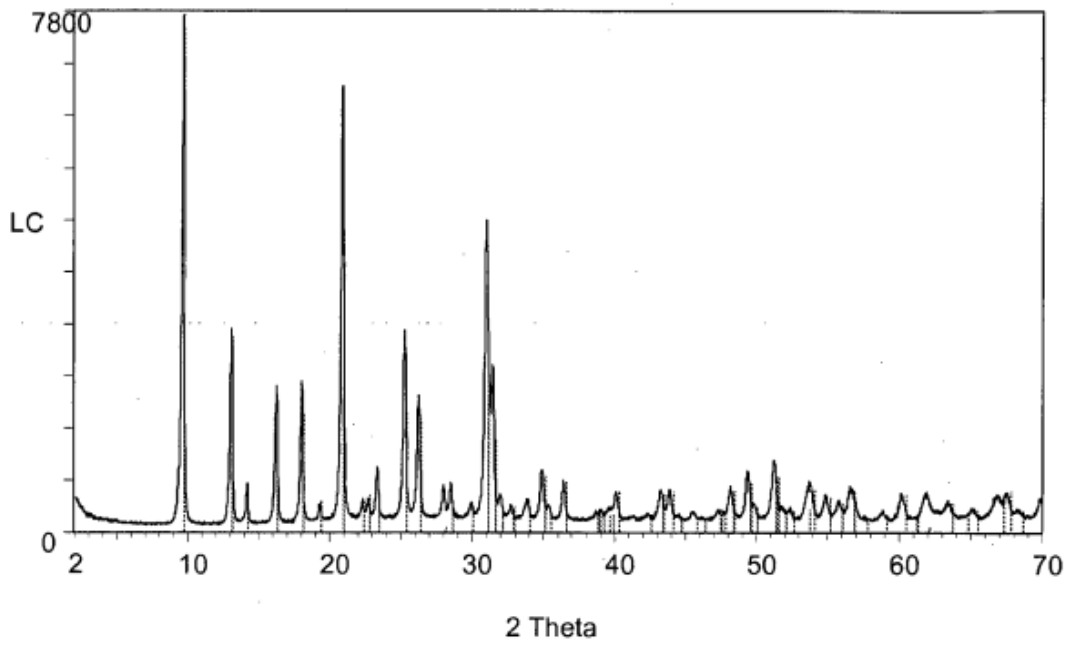




Fig. 44

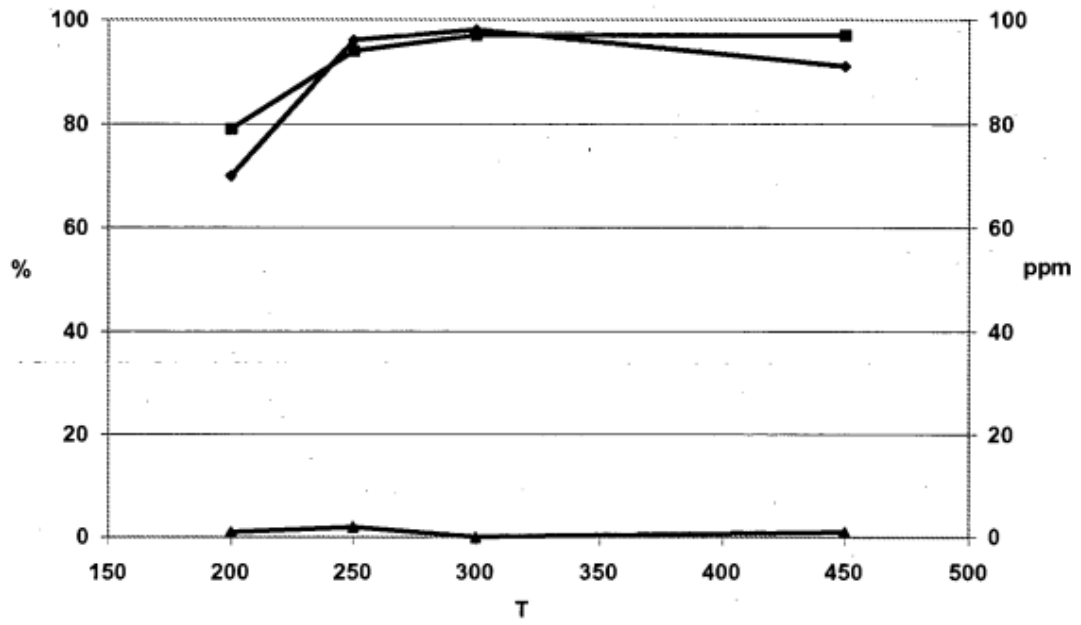


Fig. 45

