

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 323**

51 Int. Cl.:

B01J 29/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2010 PCT/EP2010/069476**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2011 WO11073123**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10787148 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2512667**

54 Título: **Zeolita que contiene hierro, procedimiento para la preparación de zeolitas que contienen hierro y procedimiento para la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno**

30 Prioridad:

18.12.2009 US 287718 P

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

19.02.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**GROSSCHMIDT, DIRK;
YILMAZ, BILGE;
KLINGLER, DIRK y
ZOELS, BERND**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 655 323 T3

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

DESCRIPCIÓN

Zeolita que contiene hierro, procedimiento para la preparación de zeolitas que contienen hierro y procedimiento para la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de materiales zeolíticos que contienen hierro, que está caracterizado porque el dopaje con hierro se realiza a través de una reacción en fase gaseosa usando pentacarbonilo de hierro.

10 En el estado de la técnica se encuentra numerosa bibliografía sobre el uso de materiales de zeolita que contienen metal como catalizadores o como agentes de adsorción. Por ejemplo se usan materiales de zeolita impurificados con metal como catalizadores en la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno para dar nitrógeno y agua en la técnica de purificación de gas de escape.

15 Por ejemplo describe el documento US 4.961.917 el uso de zeolitas impurificadas con hierro o cobre en el procedimiento catalítico para la reducción de óxidos de nitrógeno en presencia de amoníaco y oxígeno. Como catalizador se describe una zeolita con una proporción de dióxido de silicio con respecto a óxido de aluminio de al menos 10. Esta zeolita presenta una estructura de poros que está unida en las tres dimensiones cristalográficas mediante poros, presentando los poros un diámetro de poro cinético promedio de al menos 7 Å. Los promotores de hierro y/o cobre se encuentran en una cantidad del 0,1 % al 30 % en peso del peso total de promotor más zeolita. La zeolita se selecciona del grupo que está constituido por USY, Beta y ZSM-20. Como fuentes de hierro o cobre se usan sulfatos.

20 Debido a la repercusión nociva de las emisiones de óxidos de nitrógeno sobre el medioambiente, es un deseo importante reducir más estas emisiones. Para el futuro próximo están previstos ya valores límite de NO_x claramente más bajos para gases de escape estacionarios y de vehículos que los habituales actualmente.

25 La desnitrificación de gases de combustión se designa también como DeNO_x. En la técnica del automóvil es la reducción catalítica selectiva (SCR) una de las técnicas de DeNO_x más importantes. Como agente de reducción sirven hidrocarburos habituales (HCSCR) o amoníaco (NH₃-SCR) o bien precursores de NH₃ tales como urea (Ad-Blue®). A este respecto, las zeolitas impurificadas con metal han resultado catalizadores de SCR muy activos y útiles en un amplio intervalo de temperatura.

30 Los procedimientos habituales para impurificar zeolitas con metales comprenden por ejemplo procedimientos tales como intercambio de iones líquido, intercambio de iones en fase sólida, intercambio de iones en fase vapor, procedimientos mecánico-químicos, procedimientos de impregnación y los denominados procedimientos de ex-estructura.

35 Actualmente se realiza el dopaje predominantemente por medio del intercambio de iones líquido. En primer lugar se prepara el material de zeolita en una síntesis hidrotérmica, se cristaliza y se calcina. Mediante la calcinación se quedan las partes constituyentes orgánicas, y el material de zeolita se obtiene habitualmente en la forma de H o de Na. Tras la calcinación se cambian iones amonio en el material de zeolita, la zeolita se calcina de nuevo y se cambian a continuación los iones metálicos deseados.

Se conoce además el dopaje de zeolitas con hierro mediante intercambio de iones en cuerpos sólidos (documento EP 0 955 080 B1), sinterizándose una mezcla de la zeolita deseada, un compuesto de metal y un compuesto de amonio bajo atmósfera de gas protector, de modo que se obtienen catalizadores que contienen metal con una estabilidad a largo plazo elevada.

40 Resultan problemas en particular en el dopaje o bien introducción de los metales de impurificación en las zeolitas, dado que con frecuencia se encuentran distintos estados de oxidación de estos metales catalíticamente activos uno junto a otro y no siempre se obtiene la especie catalíticamente activa deseada o bien las especies catalíticamente activas se transforman debido a las condiciones de reacción del procedimiento de impurificación en especies catalíticamente inactivas.

45 Sin embargo se ha mostrado que prácticamente en todos los procedimientos conocidos del estado de la técnica se producen especies de agrupación de los metales catalíticamente activos mediante el intercambio de metales en el interior de las zeolitas, que son catalíticamente inactivas, o bien disminuye de manera extrema la actividad catalítica. Además, las agrupaciones repercuten negativamente en la estabilidad del material de zeolita. Por el término "agrupación" se entiende a este respecto compuestos metálicos puenteados o no puenteados de múltiples núcleos, que contienen al menos tres átomos de metal iguales o distintos.

50 Las agrupaciones de metal inactivas reducen además el volumen de poros e impiden la difusión de gas o conducen a reacciones secundarias indeseadas.

55 El documento WO 2008/141823 divulga por primera vez zeolitas que contienen metal, en las que en el interior de la estructura de zeolita no pudieron detectarse agrupaciones metálicas. Se describe que la zeolita con intercambio de metal está libre de agrupaciones de metal catalíticamente inactivas o bien catalíticamente menos activas, de modo

que sólo especies metálicas monoméricas o diméricas catalíticamente muy activas se encuentran en la estructura de poro. Estas zeolitas pueden obtenerse, preparándose en primer lugar una suspensión acuosa o bien que contiene agua de una zeolita y a continuación a) elevar el valor de pH de la suspensión hasta un valor en el intervalo de 8 a 10, preferentemente usando NH_4OH y ajustar el contenido en oxígeno en el recipiente de reacción hasta un valor de < 10 %, b) reducir el valor de pH hasta un valor en el intervalo de 1,5 a 6, c) añadir una sal metálica y hacer reaccionar durante un espacio de tiempo de 1 a 15 horas, d) separar mediante filtrado y lavar la zeolita impurificada con metal.

Otro problema del intercambio de iones acuoso es que habitualmente la concentración de metal en la superficie es más alta que en el interior del material de zeolita. En consecuencia, el intercambio de iones acuoso conduce a una distribución no homogénea de los metales de impurificación en el material de zeolita.

Sin embargo es desventajoso en los procedimientos de impurificación de zeolita descritos que la respectiva cantidad máxima de metales de impurificación que van a absorberse está limitada por el número de posiciones de cationes de las respectivas zeolitas. De esto se deduce que para una aplicación que requiere una determinada cantidad de metal de impurificación, no están a disposición todas las zeolitas, sino que sólo aquellas que presentan el número deseado de posiciones de cationes. Es desventajoso además que las zeolitas, que presentan un número más alto de posiciones de cationes y según esto pueden absorber una mayor cantidad de metales de impurificación, son más inestables (por ejemplo tras un envejecimiento) que aquellas con un número más bajo de posiciones de cationes.

Es desventajoso en los procedimientos de impurificación de zeolitas descritos además que estos procedimientos de impurificación presentan muchas etapas de reacción y cada etapa de reacción puede significar un deterioro de la estructura de zeolita y como consecuencia una reducción de la superficie específica y por consiguiente de la estabilidad hidrotérmica.

Hasta ahora ha permanecido desapercibido en el estado de la técnica de la tecnológica de SCR DeNO_x que es adecuado pentacarbonilo de hierro como fuente de hierro en la preparación de zeolitas impurificadas con hierro.

Ya el documento US 2.533.071 describe la preparación de catalizadores de hierro metálicos mediante calentamiento de pentacarbonilo de hierro sobre un soporte, de modo que se descompone pentacarbonilo de hierro para dar hierro y CO y se deposita hierro sobre el soporte. El catalizador se usa para la síntesis de hidrocarburos a partir de CO y H_2 . Como soporte preferente se describen espinelas sintéticas. Además se mencionan composiciones de por ejemplo el 12,5 % de óxido de silicio y el 87,5 % de óxido de aluminio.

Además describe el documento US 4.003.850 un procedimiento para la preparación de catalizadores de óxido de hierro, absorbiendo un soporte adecuado pentacarbonilo de hierro y a continuación oxidándose el pentacarbonilo de hierro para dar óxido de hierro. Como soporte se describen entre otras cosas zeolitas. Se describe el uso para la reducción de óxidos de nitrógeno de gases de escape con ayuda de monóxido de carbono con una presión superior o igual a 100 kPa. En los ejemplos del documento US 4.003.850 se usan Alcoa H-151 (óxido de aluminio activado), Harshaw AL-1602 (óxido de aluminio-silicio con 91 Al_2O_3 , 6 SiO_2), Alcoa F-1 4-10 (óxido de aluminio activado), Linde 13X (zeolita con $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2$) y Hatshaw Fe-0301 (óxido de aluminio activado que contiene hierro).

El documento CN 101099932 A describe la preparación de catalizadores impurificados con hierro, presentando las partículas de hierro un tamaño de partícula inferior a 100 nm. Los catalizadores se preparan usando pentacarbonilo de hierro, que se descompone *in situ* en hierro. Como uso de estos catalizadores impurificados con hierro se mencionan procedimientos químicos para la conversión de carbono (por ejemplo fluidificación de carbono), el refinado de petróleo y la síntesis de amoníaco. El procedimiento para la preparación de estos catalizadores impurificados con hierro contiene varias etapas: (i) transferir el soporte de catalizador en un autoclave, colocar éste bajo vacío o sustituir el aire en el autoclave por nitrógeno o gas inerte; (ii) añadir pentacarbonilo de hierro; (iii) calentar hasta una temperatura y mantener a esta temperatura, a la que se evapora el pentacarbonilo de hierro y penetra en el soporte de catalizador; (iv) calentar adicionalmente o introducir nitrógeno u otro gas inerte por medio de alta presión, de modo que el pentacarbonilo de hierro que se encuentre en el soporte se descompone *in situ* en hierro, que presenta tamaños de partícula en el intervalo de nanómetros. Como posibles soportes se mencionan zeolitas, carbón activo, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tierra de diatomeas y carbón.

El documento WO 98/57743 describe el uso zeolitas impurificadas con hierro, que se prepararon entre otras cosas usando carbonilos de hierro como fuente de hierro, como catalizador en la conversión de gas de síntesis en olefinas, en particular etileno, propileno y buteno. En los ejemplos se usan ZSM-5, SAPO-34 y SAPO-17.

Bein describe una faujasita cargada con hierro (Zeolites, tomo 5, n.º 4, 1985, pág. 240). Una faujasita de sodio se carga con vapor seco de pentacarbonilo de hierro a 295 K y 870 Pa de presión de equilibrio durante 14 ks. Tras la evacuación del sistema se realiza una descomposición térmica a 470 K en una atmósfera de helio de 48 kPa durante 1,2 ks.

El documento DE 11 45 152 B divulga la preparación de zeolita X cargada con hierro. En una primera etapa se adsorbe pentacarbonilo de hierro líquido con presión reducida en zeolita X activada. Tras esto se calienta bajo un flujo de nitrógeno hasta 250 °C, de modo que se descompone el pentacarbonilo de hierro.

BEIN *et al.* describen la preparación de distintas zeolitas cargadas de hierro (J. Chem. Soc., Faraday Trans., volumen 80, 1984, pág. 1391-1407). Las zeolitas tales como NaY, CsY, DAY, HY, TMA-omega, Linde L y Na-mordenita se cargan con vapor de pentacarbonilo de hierro a temperatura ambiente. Entonces se realiza una descomposición térmica bajo un flujo de helio o a vacío.

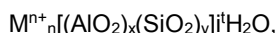
- 5 A pesar de la extensa bibliografía en el campo del dopaje de soportes por medio de reacción en fase gaseosa, no se ha descrito hasta ahora aún ningún uso de este procedimiento para la preparación de catalizadores SCR. Además no se ha descubierto hasta ahora aún el potencial de la reacción en fase gaseosa en cuanto a una carga con metales de impurificación que supera la carga limitada por las posiciones de cationes.

- 10 Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar un procedimiento que permitiera una impurificación de zeolitas, en el que la cantidad de metal de impurificación fuera independiente de la zeolita que va a impurificarse, es decir sus posiciones de cationes. Además era el objetivo de la presente invención facilitar un material zeolítico que contiene hierro, que presentara una alta superficie específica y en consecuencia tuviera una alta estabilidad hidrotérmica. Además era el objetivo de la presente invención facilitar un material zeolítico que contiene hierro, que presentara una distribución homogénea del hierro y ningún aglomerado de hierro/agrupación de hierro en el material zeolítico. Otro objetivo de la presente invención era facilitar un material zeolítico que contiene hierro, que presentara sólo deposiciones mínimas de hierro fuera de los poros. Además era el objetivo de la presente invención mostrar un procedimiento económico en comparación con el intercambio de iones acuoso. Además era el objetivo de la presente invención facilitar un catalizador SCR, que presentara una conversión de NO_x mejorada en comparación con el estado de la técnica.

- 20 Procedimiento para la preparación del material zeolítico:

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material zeolítico que contiene hierro (por ejemplo zeolita que contiene hierro de la estructura CHA), que está caracterizado porque el dopaje con hierro se realiza a través de una reacción en fase gaseosa usando pentacarbonilo de hierro.

- 25 Por el término "zeolita" se entiende en el contexto de la presente invención de acuerdo con la definición de la International Mineralogical Association (D.S. Coombs *et al.*, Can. Mineralogist, 35, 1997, 1571) una sustancia cristalina del grupo de los aluminosilicatos con estructura de red espacial de fórmula general



- 30 que están constituidos por tetraedros de SiO₄/AlO₄, que están enlazados mediante átomos de oxígeno comunes para dar una red tridimensional regular. Otras realizaciones se encuentran por ejemplo en el documento WO 2008/141823 en las páginas 5 a 6.

Básicamente puede usarse en el contexto de la presente invención cualquier material zeolítico discrecional. Son de acuerdo con la invención materiales zeolíticos con las topologías CHA o LEV (por ejemplo RUB-50 o ZSM-45). Se prefiere muy especialmente material zeolítico de la estructura topológica CHA. Ventajosamente están excluidas las zeolitas Linde 13X, ZSM-5, SAPO-34 y SAPO-17.

- 35 Además pueden usarse de acuerdo con la invención los denominados fosfatos de silicoaluminio (SAPO), que se producen a partir de fosfatos de aluminio intercambiados de manera isomorfa.

El material zeolítico presenta ventajosamente una superficie BET específica de 10 a 1000 g/m², preferentemente de 150 a 800 g/m², en particular de 300 a 700 g/m².

- 40 En caso de un material zeolítico que contiene silicio y aluminio se encuentra la proporción de dióxido de silicio-óxido de aluminio ventajosamente en más de 1, preferentemente en de 3 a 500, en particular en de 6 a 60.

Las zeolitas presentan ventajosamente un diámetro de poro promedio de 0,2 a 2 nm, preferentemente de 0,3 a 1 nm, en particular de 0,35 a 0,8 nm.

El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en dos etapas parciales, (i) carga en fase gaseosa y (ii) descomposición térmica.

- 45 Preferentemente se realiza el proceso en fase gaseosa (i) de la siguiente manera:

En la primera etapa (i) se hace fluir a través del material zeolítico pentacarbonilo de hierro en forma gaseosa. El pentacarbonilo de hierro puede encontrarse ventajosamente en un gas portador. Como gases portadores se usan ventajosamente gases inertes tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, helio o argón o sus mezclas. De manera especialmente preferente se usan monóxido de carbono o nitrógeno.

- 50 La concentración de pentacarbonilo de hierro en el flujo de gas se encuentra ventajosamente en del 0,1 % al 100 % en volumen, preferentemente del 0,5 % al 20 % en volumen, en particular en del 1 % al 5 % en volumen.

La temperatura de la etapa de procedimiento (i) se encuentra ventajosamente en de 10 a 250 °C, preferentemente de 20 a 200 °C, en particular de 50 a 150 °C.

La presión de la etapa de procedimiento (i) se encuentra ventajosamente en de 10 a 1000 kPa, preferentemente de 50 a 200 kPa, en particular de 90 a 120 kPa, midiéndose la presión aguas abajo del lecho de zeolita.

- 5 El tiempo de reacción de la etapa de procedimiento (i) se encuentra ventajosamente en de 0,1 min a 10 h, preferentemente de 0,5 min a 5 h, en particular de 1 a 120 min.

En la segunda etapa (ii) se hace fluir a través del material zeolítico cargado con pentacarbonilo de hierro gas portador caliente. Como gas portador se usan ventajosamente aire o gases inertes tales como nitrógeno o argón o sus mezclas. De manera especialmente preferente se usan nitrógeno o aire.

- 10 La temperatura del gas portador de la etapa de procedimiento (ii) se encuentra ventajosamente en de 10 a 500 °C, preferentemente de 50 a 400 °C, en particular de 100 a 350 °C.

La presión de la etapa de procedimiento (ii) (presión aguas abajo del lecho de zeolita) se encuentra ventajosamente en de 10 a 1000 kPa, preferentemente de 50 a 200 kPa, en particular de 90 a 120 kPa.

- 15 El tiempo de reacción de la etapa de procedimiento (i) se encuentra ventajosamente en de 0,1 min a 10 h, preferentemente de 0,5 min a 5 h, en particular de 1 a 120 min.

Para material zeolítico con un diámetro de poro inferior a de 0,5 a 0,7 nm sigue una tercera etapa (iii), en la que a través del material zeolítico se hace fluir gas portador caliente con temperatura más alta que en la etapa (ii). El hierro depositado fuera de los poros se hace flotar sobre esto en los poros.

Como gas portador se usa vapor de agua.

- 20 La temperatura de la etapa de procedimiento (iii) se encuentra en de 500 a 1000 °C, preferentemente de 600 a 900 °C, en particular de 650 a 850 °C.

La presión de la etapa de procedimiento (iii) (presión aguas abajo del lecho de zeolita) se encuentra en de 10 a 1000 kPa, preferentemente de 50 a 200 kPa, en particular de 90 a 1200 kPa.

- 25 El tiempo de reacción de la etapa de procedimiento (i) se encuentra ventajosamente en de 1 min a 240 h. Con el uso de bajas temperaturas en el intervalo de 500 a 750 °C se encuentra el tiempo de reacción preferentemente en de 1 h a 240 h, en particular en de 2 h a 150 h. Con el uso de altas temperaturas en el intervalo de 750 a 1000 °C se encuentra el tiempo de reacción preferentemente en de 1 min a 150 h, en particular en de 10 min a 100 h.

Uso del material zeolítico:

- 30 Además se refiere la presente invención al uso del material zeolítico que contiene hierro preparado de acuerdo con la invención como catalizador en reacciones de transformación de hidrocarburos, en reacciones de oxidación, en la reacción de Fischer-Tropsch y en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.

La reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno se realiza ventajosamente con adición de amoníaco o precursores de amoníaco tales como por ejemplo urea.

Ventajas:

- 35 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse materiales zeolíticos que contienen hierro, que presentan un contenido en hierro que se encuentra por encima del contenido en hierro limitado por las posiciones de cationes. Además pueden prepararse materiales zeolíticos que contienen hierro, que presentan una superficie específica más alta que los materiales zeolíticos que contienen hierro preparados de manera análoga por medio de reacción de intercambio de iones. Como consecuencia tienen las zeolitas que contienen hierro de acuerdo con la invención una estabilidad hidrotérmica más grande. Además pueden prepararse materiales zeolíticos que
40 contienen hierro con distribución homogénea y selectiva del hierro metálico en los poros. Además no se obtiene ninguna deposición de hierro fuera de los poros. Además, en comparación con procedimientos químicos en húmedo convencionales, puede realizarse la preparación de manera más económica en las dos etapas parciales carga en fase gaseosa y descomposición térmica. Además se caracteriza el material zeolítico que contiene hierro de acuerdo
45 con la invención mediante una alta actividad de degradación de gas de escape en el procedimiento de DENOX.

Ejemplos

1. Preparación del material zeolítico que contiene hierro

Ejemplo 1 (ejemplo adicional)

Carga de zeolita beta con un 2,4 % en peso de Fe

5 A través de 15 g de zeolita beta se hizo fluir a 115 °C y ligero vacío parcial (-1,5 kPa) durante 31 min un flujo de gas del 1,2 % en volumen de pentacarbonilo de hierro en monóxido de carbono. Después de esto se calentó el recipiente de apilamiento con la zeolita desde fuera hasta 200 °C y se hizo fluir con ligero vacío parcial (-1,5 kPa) argón a 200 °C durante 25 min. El catalizador obtenido no mostraba en un estudio TEM (microscopía de electrones de transmisión) ninguna deposición de hierro fuera de los poros. Las mediciones de espectroscopía de rayos X EDX demuestran una distribución homogénea del hierro sobre el soporte de zeolita.

Ejemplo 2 (ejemplo adicional)

Carga de zeolita beta con un 1,6 % en peso de Fe

10 A través de 14 g de zeolita beta se hizo fluir con ligero vacío parcial (-1,5 kPa) durante 31 min un flujo de gas caliente a 150 °C del 1,2 % en volumen de pentacarbonilo de hierro en argón. En este ensayo se calentó el recipiente de apilamiento con la zeolita desde el principio desde fuera hasta 200 °C. Después de esto se hizo fluir a través del apilamiento directamente con ligero vacío parcial (-1,5 kPa) de argón a 200 °C durante 28 min.

Ejemplo 3 (ejemplo adicional)

Carga de zeolita beta con un 5 % en peso de Fe

15 A través de 12 g de zeolita beta se hizo fluir a 115 °C y ligero vacío parcial (-1,5 kPa) durante 27 min un flujo de gas del 1,2 % en volumen de pentacarbonilo de hierro en monóxido de carbono. Después de esto se calentó el recipiente de apilamiento con la zeolita desde fuera hasta 200 °C y se hizo fluir con ligero vacío parcial (-1,5 kPa) argón a 200 °C durante 22 min.

Ejemplo 4 (ejemplo de acuerdo con la invención)

20 Carga de Chabazit SSZ-13 con un 1,4 % en peso de Fe

A través de 11 g de zeolita se hizo fluir a 115 °C y ligero vacío parcial (-1,5 kPa) durante 31 min un flujo de gas del 1,2 % en volumen de pentacarbonilo de hierro en monóxido de carbono. Después de esto se calentó el recipiente de apilamiento con la zeolita desde fuera hasta 200 °C y se hizo fluir con ligero vacío parcial (-1,5 kPa) argón a 200 °C durante 22 min. El catalizador se trató a continuación durante 48 h con vapor de agua a 700 °C.

25 2. Ensayo catalítico

La conversión se determinó con ayuda de una mezcla de gases de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 10 % de O₂, 5 % de H₂O en He con velocidad espacial basada en el volumen (*volume-based gas hourly space velocity* GH) de 80000 h⁻¹ a través de un apilamiento de polvo en el horno. Como catalizador de referencia se usó una zeolita beta preparada por medio de intercambio de iones según las instrucciones convencionales con un 1,4 % en peso de Fe y un 0,15 % en peso de CeO₂. Los resultados están representados en la tabla 1:

Tabla 1:

	Conversión a 200 °C [%]	Conversión a 400 °C [%]	Conversión a 500 °C [%]
Referencia	13	49	42
Ejemplo 1	22	58	57
Ejemplo 2	27	62	62
Ejemplo 3	26	62	61
Ejemplo 4	18	48	45

3. Comparación de la estabilidad de material zeolítico que contiene hierro (ejemplo adicional)

35 Se determinó la superficie específica (i) de una beta que contiene hierro preparada por medio de la reacción en fase gaseosa (1,2 % en peso de Fe) y (ii) de una beta que contiene hierro preparada por medio de la reacción de intercambio de iones (1,5 % en peso de Fe) tras un envejecimiento a 750 °C y el 10 % de vapor de agua durante 24 horas (norma DIN 66135).

	Langmuir [m ² /g] tras envejecimiento
(i) beta que contiene hierro por medio de reacción en fase gaseosa	714,3
(ii) beta que contiene hierro por medio de reacción de intercambio de iones	610,6

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un material zeolítico que contiene hierro con las topologías CHA o LEV, **caracterizado porque** el dopaje con hierro se realiza a través de una reacción en fase gaseosa usando pentacarbonilo de hierro y el dopaje con hierro se realiza en dos etapas parciales (i) carga en fase gaseosa y (ii) descomposición térmica, **caracterizado porque** en otra etapa parcial (iii) se hace fluir a través del material zeolítico un gas portante con temperaturas de 500 a 1000 °C a una presión de 10 a 1.000 kPa, en el que se usa como gas portante vapor de agua.
- 5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el material zeolítico presenta una superficie BET específica de 10 a 1000 m²/g, preferentemente de 150 a 800 m²/g, en particular de 300 a 700 m²/g.
- 10
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la proporción de dióxido de silicio-óxido de aluminio en el material zeolítico que contiene silicio y aluminio se encuentra en más de 1, preferentemente en de 3 a 500, en particular en de 6 a 60.
- 15
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en la etapa parcial (i) se hace fluir a través del material zeolítico pentacarbonilo de hierro en forma de gas con una concentración de pentacarbonilo de hierro en el flujo de gas del 0,1 % al 100 % en volumen a una temperatura de 10 °C a 250 °C, una presión de 10 a 1.000 kPa durante un período de 0,1 min a 10 h.
- 20
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en la etapa parcial (ii) se hace fluir a través del material zeolítico cargado con pentacarbonilo de hierro gas portador, en el que la temperatura de la etapa (ii) asciende a de 10 a 500 °C, la presión asciende a de 10 a 1.000 kPa y el tiempo de reacción asciende a de 0,1 min a 10 h.