

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 671**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)
<b>B01D 53/94</b>	(2006.01)
<b>B01J 29/76</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/04</b>	(2006.01)
<b>C01B 39/00</b>	(2006.01)
<b>C01B 39/02</b>	(2006.01)
<b>C01B 39/04</b>	(2006.01)
<b>C01B 39/46</b>	(2006.01)
<b>C01B 39/48</b>	(2006.01)
<b>B01J 29/70</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2010 PCT/EP2010/067979**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2011 WO11064186**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2010 E 10779021 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2504097**

54 Título: **Procedimiento de preparación de zeolitas que tienen estructura de CHA**

30 Prioridad:

**24.11.2009 US 263831 P**

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

**10.09.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BULL, IVOR y  
MÜLLER, ULRICH**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 680 671 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 preparación de zeolitas que tienen estructura de CHA

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de zeolitas que tienen estructura de armazón de CHA y a una composición que comprende la relación molar ( $n \text{ SiO}_2$ ): $X_2\text{O}_3$ , en la que X es un elemento trivalente, y en la que n es al menos 10, comprendiendo el procedimiento:

(i) la preparación de una solución acuosa que contiene al menos una fuente de  $X_2\text{O}_3$ , en la que X se selecciona entre Al, B, Ga y una mezcla de dos o más, y al menos una fuente de  $\text{SiO}_2$ , al menos un agente orgánico de dirección de estructuras (SDA) distinto del hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), que actúa como molde para la estructura de CHA, e hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), en la que el SDA o las mezclas del mismo se emplean en cantidades tales que la solución acuosa de (i) muestra una relación molar de SDA:TMAOH de 0,01 a 5;

(ii) la cristalización hidrotérmica de la solución acuosa de acuerdo con (i);

en el que la solución acuosa de (i) contiene cobre en una cantidad inferior a  $0,005 \text{ Cu}:(n \text{ SiO}_2 + X_2\text{O}_3)$ , en la que n es al menos 10, y en el que la solución acuosa sometida a cristalización hidrotérmica de acuerdo con (ii) está exenta de metales alcalinos y/o alcalinotérreos.

La presente invención también se refiere a los materiales zeolíticos que se pueden obtener y/o se obtienen mediante este procedimiento, así como a un material zeolítico como tal, que tiene estructura de armazón de CHA, que tiene una composición que comprende la relación molar ( $n \text{ SiO}_2$ ): $X_2\text{O}_3$ , en la que X es un elemento trivalente y n es al menos 10, y en el que el tamaño del cristal, determinado mediante Microscopía Electrónica de Barrido, es superior a 1 micrómetro y en el que el armazón de chabasita es de fase pura que tiene una impureza de otros armazones zeolíticos tales como RUT, determinada mediante difracción de rayos X, inferior al 5 %, basándose en el armazón zeolítico total. Los materiales zeolíticos que tienen estructura de armazón de chabasita (CHA) se usan ampliamente en importantes áreas técnicas reales tales como en la industria automovilística, en la que los materiales se emplean como catalizadores. La reducción de los óxidos de nitrógeno con amoníaco para formar nitrógeno y  $\text{H}_2\text{O}$  puede ser catalizada por zeolitas promovidas por metal, dando lugar preferentemente a la oxidación del amoníaco por el oxígeno o a la formación de productos secundarios no deseados tales como  $\text{N}_2\text{O}$ , por lo que el procedimiento se suele denominar reducción catalítica "selectiva" ("SCR") de los óxidos de nitrógeno, y a veces se denomina en el presente documento simplemente procedimiento de "SCR". Lo ideal es que los catalizadores empleados en el procedimiento de SCR sean capaces de conservar una buena actividad catalítica en el amplio intervalo de condiciones de temperatura de uso, por ejemplo, de 200 °C a 600 °C o superiores, en condiciones hidrotérmicas y en presencia de compuestos de azufre. En la práctica, se suelen encontrar condiciones hidrotérmicas y de alta temperatura, tales como durante la regeneración del filtro de hollín catalizado, un componente necesario para el postratamiento del gas de escape. Por lo tanto, estos materiales son de alto interés económico y ecológico. Debido a dichas áreas técnicas y a la necesidad resultante de grandes cantidades de los materiales, existe una demanda creciente de procedimientos eficientes de preparación de estos materiales.

Los tamices moleculares se clasifican según la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas 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 of 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. Los materiales zeolíticos como los usados en el presente documento se definen como armazones de metalosilicato que incluyen aluminosilicatos, borosilicatos y galiosilicatos. No incluye la familia de materiales MeAPSO, APSO o AIPO.

La chabasita es una zeolita que se produce en la naturaleza y también tiene formas sintéticas. Las formas sintéticas se describen en "Zeolite Molecular Sieves" por Breck (1973). La estructura de la chabasita se describe en "Atlas of Zeolite Structure Types" por Meier y Olson (1978). La estructura de la chabasita ha sido designada con el código de estructura "CHA".

La chabasita natural existe en la naturaleza y tiene una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  normalmente inferior a 10. Las formas sintéticas de esta baja relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  incluyen la zeolita "K-G", zeolita D y zeolita R. La zeolita "K-G" está publicada por Barrer y col., en *J. Chem. Soc.*, 1956, pág. 2892. Se informa de la zeolita D en la patente británica número 868.846. Se informa de la zeolita R en el documento US 3.030.181.

La síntesis de chabasita de alto contenido de sílice ( $> 10 \text{ SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se informa en los documentos US 4.544.538, US 6.709.644 y US 2003/0176751 A1.

El documento US 6.709.644 desvela chabasita de Cu de alto contenido de sílice (SSZ-62) con un tamaño de cristal pequeño ( $< 0,5$  micrómetros) con aplicación en la SCR de  $\text{NO}_x$ .

El documento WO 2008/106519 desvela un catalizador que comprende: una zeolita que tiene la estructura cristalina de CHA y una relación molar del sílice con respecto a la alúmina superior a 15 y una relación atómica del cobre con

respecto al aluminio superior a 0,25. El catalizador se prepara a través de cobre intercambiando la forma de CHA  $\text{NH}_4^+$  con sulfato de cobre o acetato de cobre. La actividad catalítica se conserva en gran medida después del envejecimiento hidrotérmico a 850 °C durante 6 horas.

5 El documento WO 2008/132452 desvela una serie de materiales de zeolita, que incluyen CuSSZ-13, que pueden cargarse con hierro y/o cobre. La actividad catalítica se conserva en gran medida tras el envejecimiento hidrotérmico de CuSSZ-13 a 900 °C durante 1 hora. Aunque no se mencionan específicamente los niveles de Na, se afirma que se emplea un intercambio de amonio antes del intercambio de Cu para eliminar el Na.

10 El documento WO 2008/118434 indica que un material CuSSZ-13 ( $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 15 a 60) que puede conservar al menos el 80 % de su área superficial y el volumen de microporos tras el envejecimiento hidrotérmico a 900 °C en vapor al 10 % durante de 1 a 16 horas sería adecuado para la aplicación en la SCR. El ejemplo 3 indica que se lleva a cabo un intercambio de amonio para eliminar el Na residual. Además, una comparación de cristales de tamaño mediano con cristales de SAPO-34 de gran tamaño indicó una mejor estabilidad para los cristales de mayor tamaño.

15 En todos los casos, primero se retira el Na por intercambio de amonio antes de la introducción del Cu. No se desvela el contenido de Na resultante. En la Tabla 8 del documento US 4.544.538 se presentan contenidos de Na > 0,5 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  para los Ejemplos 2 a 5 tras el intercambio de amonio. Antes del intercambio de amonio, cabría esperar que las chabasitas preparadas con hidróxidos de metales alcalinos en el gel de síntesis contuvieran > 0,5 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

La preparación del estado de la técnica de una chabasita de Cu se describe mediante las siguientes etapas clave:

- 20
1. Cristalización de una chabasita que contiene metal alcalino/SDA y separación del gel de síntesis;
  2. Secado y calcinación para eliminar el SDA que conduce a la forma H-Na (alcalina) de la chabasita;
  3. Intercambio del amonio para eliminar los metales alcalinos;
  4. Intercambio del cobre para introducir el Cu.

La presente invención desvela un procedimiento mejorado:

- 25
1. Cristalización de chabasita que contiene TMA/SDA y separación del gel de síntesis;
  2. Secado y calcinación para eliminar el SDA que conduce a la forma H de la chabasita;
  3. Intercambio del cobre para introducir el Cu.

30 La eliminación de metales alcalinos es importante para la estabilidad y la actividad de los catalizadores de SCR. El documento WO 2008/132452 sugiere que el bajo rendimiento de SCR de una chabasita de Cu que contiene metal alcalino podría atribuirse al envenenamiento de los sitios ácidos, e informa de poca actividad incluso en el catalizador nuevo. Sin embargo, la solicitud de EE.UU. que tiene el número de serie 12/612.142, presentada el 4 de noviembre de 2009, indica un buen rendimiento de SCR de una chabasita de Cu preparada a partir de un material precursor similar del que se han eliminado en gran medida los metales alcalinos, apoyando la importancia del bajo contenido de metales alcalinos.

35 Muchos usos catalíticos para los materiales zeolíticos implican la forma H, y así, la etapa 2 del procedimiento de la invención ya ofrece un material activo sin la necesidad de un procesamiento adicional. Dicha aplicación podría incluir catalizadores usados en la química del metanol a la olefina. Además, las etapas de intercambio iónico pueden conducir a la desaluminación/desboronación debido a las condiciones de pH ácido empleadas. La desaluminación/desboronación limita la cantidad de cationes activos que pueden introducirse, ya que da lugar a la pérdida de capacidad de intercambio y puede conducir a la inestabilidad de la estructura de zeolita. La desaluminación está relacionada con la inestabilidad de los catalizadores de SCR tales como CuZSM-5 (*Journal of Catalysis*, 1996, pág. 43-).

40

45 Por lo tanto, la desventaja de la vía de síntesis de múltiples etapas es la desaluminación que puede ocurrir durante las etapas de intercambio iónico. Además, cada etapa de intercambio agrega un coste adicional y una complejidad adicional al procedimiento. El reemplazo parcial de moléculas de molde costosas, tales como el hidróxido de trimetiladamantilamonio, con hidróxido de tetrametilamonio ofrece el ahorro de costes adicionales. El procedimiento de la invención da lugar a una vía de síntesis de menor coste, menos compleja y menos peligrosa para la producción de chabasita de H y otras formas de chabasita que contienen metal.

50 Se ha utilizado hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) como agente de molde y la fuente de  $\text{OH}^-$  en numerosas síntesis de zeolita, materiales zeolíticos (por ejemplo, borosilicato, galiosilicato etc.) y no zeolíticos (es decir, composiciones de AIPO, MeAPO, y MeAPSO), incluyendo la preparación de ATT, CAN, CHA, EAB, ERI, ERI/OFF, FAU, FER, GIS, GME, LTA, MAZ, OFF y SOD.

Barrer y col. mencionan el papel de  $\text{OH}^-$  como agente mineralizante junto con el papel de dirección de estructuras de los cationes tales como metales alcalinos y aditivos orgánicos o moldes ("Zeolites", 1981, pág. 130). El control de ambos es fundamental para la cristalización selectiva de las fases de zeolita.

55 Un número de materiales de aluminofosfato se puede cristalizar usando TMAOH incluyendo AIPO-12 (ATT - *J. Phys.*

5 *Chem.*, 1986, pág. 6122), AIPO-33 (ATT – documento US4.473.663), ZnAPSO-43 (GIS- documento EP 158.975), ALPO-20 (SOD – documento US4.310.440), BeAPSO-20 (SOD – documento US4.737.353), MgAPSO-20 (SOD – documento EP 158.348), MnAPSO-20 (SOD – documento EP 161.490) y ZnAPSO- 20 (SOD – documento EP 158.975). Estos sistemas se sintetizan en ausencia de un hidróxido de metal alcalino, ya que estos materiales normalmente cristalizan a pH casi neutro o a pH alcalino inferior al de los materiales de aluminosilicatos. Por consiguiente, estos materiales se consideran exentos de metales alcalinos. El tetrametilamonio (TMA) se ocluye dentro de las cavidades microporosas del material durante la cristalización.

10 Las síntesis de los aluminosilicatos ERI y OFF se describen en muchos artículos debido a las condiciones de síntesis superpuestas que a menudo dan lugar al producto de la increscencia de los dos, conocido como ZSM-34. Esta complejidad se describe ampliamente en “Zeolites”, 1986, pág. 745. En todos los casos, los hidróxidos de metales alcalinos se usan en combinación con TMA. Este documento representa las estructuras de ERI y OFF con el catión de TMA ocluido dentro de las jaulas. Las fases independientes se pueden preparar mediante un control cuidadoso de la composición del gel. Barrer y col. describieron la combinación de TMA con hidróxidos de metales alcalinos para la preparación de CAN, LTA, OFF, ERI, EAB, GME, SOD y MAZ (“Zeolitas”, 1981, pág. 130). El aluminosilicato EAB cristaliza a partir de un gel de Na o K y TMA a temperaturas de aproximadamente 80 °C (*J. Solid State Chem.*, 1981, pág. 204). En todos los casos, las síntesis informan de una combinación de TMA con un metal alcalino que da lugar a la incorporación de ambos en el producto de zeolita.

15 También se ha informado de la formación de chabasita (zeolita ZK-14) con baja relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  con mezclas (K, Na, TMA) en las que se prefiere el K (*Molec. Sieves, Soc. Chem. Ind.*, 1968, pág. 85). El documento US 4.544.538 enseña la síntesis de chabasita de alto contenido de sílice a partir de hidróxido de trimetiladamantilamonio (TMAA) y geles de reacción de hidróxido de sodio. Se menciona que el hidróxido de sodio podría reemplazarse por la adición de más molde, mientras que el molde es normalmente un compuesto heteroatómico bicíclico. Se desvela que la relación de OH/Si preferida es  $< 0,96$  para la formación de chabasita con  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 > 20$ . Sin embargo, la adición de más molde produciría un aumento significativo del coste y quizás problemas con las aguas residuales debido al aumento de residuos orgánicos en el licor madre tras la cristalización.

20 La zeolita RUT (Nu-1 – documento US 4.060.590 y RUB10, *Z. Kristallogr.*, 1995, pág. 475) se forma a partir de geles que contienen TMAOH con temperaturas de cristalización de 150 a 200 °C y tiempos de reacción de aproximadamente 1,5 a 3 días. Esta es una fase de impurezas común cuando se usa TMAOH como reemplazo de los hidróxidos de metales alcalinos en la síntesis de chabasitas debido a condiciones de reacción similares. El aumento de las cantidades de TMAOH hace que RUT se convierta en la fase mayoritaria.

25 El documento US 3.306.922 describe una síntesis de zeolitas N-X y N-Y (FAU), N-B y N-A (LTA) que contiene un porcentaje en peso sustancial de un catión distinto del sodio o de otro catión metálico. En concreto, se obtiene un producto de bajo contenido de Na usando TMAOH como la única fuente de  $\text{OH}^-$  y agente de dirección de estructuras.

30 La técnica anterior indica que el uso de TMAOH, como la única fuente orgánica y en ausencia de metales alcalinos, daría lugar a zeolitas RUT, NX, NY, N-B o N-A. No existen informes de formación de chabasita solo en presencia de TMAOH.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de ahorro de costes y tiempo para la preparación de materiales zeolíticos que tengan una estructura de armazón de CHA.

35 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un nuevo procedimiento de preparación de materiales zeolíticos que tengan una estructura de armazón de CHA que dé lugar a chabasita esencialmente de fase pura evitando impurezas tales como la zeolita RUT.

40 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un nuevo procedimiento de preparación de materiales zeolíticos que tengan una estructura de armazón de CHA, en el que el material zeolítico tiene un tamaño de cristal superior a aproximadamente 1 micrómetro. Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento de preparación de materiales zeolíticos que tengan una estructura de armazón de CHA que dé lugar a una chabasita esencialmente libre de metales alcalinos y/o alcalinotérreos. Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento de preparación de materiales zeolíticos que tengan estructura de armazón de CHA, en el que el material zeolítico contiene Si y Al en una alta relación molar de Si:Al. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de zeolitas que tienen estructura de armazón de CHA y una composición que comprende la relación molar  $(n \text{ SiO}_2):\text{X}_2\text{O}_3$ , en la que X es un elemento trivalente, y en la que n es al menos 10, comprendiendo el procedimiento:

45 (i) preparar una solución acuosa que contiene al menos una fuente de  $\text{X}_2\text{O}_3$ , en la que X se selecciona entre Al, B, Ga y una mezcla de dos o más, y al menos una fuente de  $\text{SiO}_2$ , al menos un agente orgánico de dirección de estructuras (SDA) distinto del hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), que actúe como molde para la estructura de CHA, e hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), en la que el SDA o las mezclas del mismo se emplean en cantidades tales que la solución acuosa de (i) presenta preferentemente una relación molar de SDA:TMAOH de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5;

(ii) realizar la cristalización hidrotérmica de la solución acuosa de acuerdo con (i);

en el que la solución acuosa de (i) contiene cobre en una cantidad inferior a  $0,005 \text{ Cu}:(n \text{ SiO}_2) + \text{X}_2\text{O}_3$ , en la que n es al menos 10, en el que la solución acuosa sometida a cristalización hidrotérmica de acuerdo con (ii) está exenta de metales alcalinos y/o alcalinotérreos.

5 La presente invención es una vía de síntesis económicamente eficiente para la obtención de chabasita esencialmente exenta de metales alcalinos y/o alcalinotérreos mediante la utilización de TMAOH como un reemplazo de los hidróxidos de metales alcalinos/alcalinotérreos (por ejemplo, NaOH o KOH). La síntesis produce chabasita en fase esencialmente pura que evita las impurezas tales como la zeolita RUT. Además, el producto tiene un tamaño de cristal superior a aproximadamente 1 micrómetro. Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las  
10 reivindicaciones adjuntas, las formas de los artículos en singular "un", "una", "el" y "la" incluyen los referentes en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a "un catalizador" incluye una mezcla de dos o más catalizadores y similares. Preferentemente, el tamiz molecular de chabasita incluye todas las composiciones de aluminosilicato, borosilicato y galiosilicato. Estas incluyen, entre otras, SSZ-13, SSZ-62, chabasita natural, zeolita K-G, Linde D, Linde R, LZ-218, LZ-235, LZ-236 y ZK-14. Lo más  
15 preferentemente, el material tendrá la composición de aluminosilicato, tal como SSZ-13 y SSZ-62.

De acuerdo con la etapa (i) de la presente invención, se puedan emplear todas las fuentes concebibles para elementos trivalentes X que puedan constituir el armazón zeolítico y que, como parte de este armazón zeolítico, se conocen como  $\text{X}_2\text{O}_3$  en el contexto de la presente invención.

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

En general, se pueden emplear todas las fuentes adecuadas de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . A modo de ejemplo, cabe mencionar boratos y/o ácido bórico, ácido metabórico, metaborato de amonio y/o ésteres de ácido bórico tales como trietiléster de ácido bórico o trimetiléster de ácido bórico. En general, se pueden emplear todas las fuentes adecuadas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . A modo de ejemplo, cabe mencionar los nitratos de Ga.

25 En general, se pueden emplear todas las fuentes adecuadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; sin embargo, preferentemente, se emplea una fuente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que esté exenta de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, en particular, exenta de sodio. A modo de ejemplo, cabe mencionar aluminio metálico tal como polvo de aluminio, 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 preferida de la presente invención, sin embargo, se emplea una fuente de  
30  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que esté exenta de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, en particular, exenta de sodio. En especial, se prefieren hidróxido de aluminio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y triisopropilato de aluminio.

De acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención, el elemento trivalente X es el Al, y aún más preferentemente, no se usa ningún otro elemento trivalente, siendo así el Al el único elemento trivalente que constituye la estructura de armazón zeolítico de CHA.

35 En general, se pueden emplear todas las fuentes adecuadas de  $\text{SiO}_2$ ; sin embargo, preferentemente, se emplea una fuente de  $\text{SiO}_2$  que esté exenta de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, en particular, exenta de sodio. A modo de ejemplo, cabe mencionar silicatos, sílice, ácido silícico, sílice coloidal, sílice pirógena, tetraalcoxisilanos, hidróxidos de sílice, sílice precipitada o arcillas. En el presente contexto, se pueden emplear tanto el denominado "dióxido de silicio de procedimiento en húmedo" como el denominado "dióxido de silicio de procedimiento en seco". El dióxido de silicio coloidal se encuentra disponible en el mercado, entre otros, como Ludox®, Syton®, Nalco® o Snowtex®. El dióxido de silicio de "procedimiento en húmedo" se encuentra disponible en el mercado, entre otros, como Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®. El dióxido de silicio del "procedimiento en seco" se encuentra disponible en el mercado, entre otros, como Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® o ArcSilica®. Cabe mencionar los tetraalcoxisilanos tales como, por ejemplo, tetraetoxisilano o tetrapropoxisilano.

45 De acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención, se emplea sílice de procedimiento en seco o sílice coloidal. Si se emplea sílice coloidal, se prefiere además que dicha sílice coloidal se estabilice sin metal alcalino y/o alcalinotérreo, en particular, sin sodio. De acuerdo con realizaciones incluso más preferidas en las que se usa sílice coloidal, la sílice coloidal empleada como solución acuosa en (i) se estabiliza con amoníaco.

50 En general, las fuentes de  $\text{X}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  se pueden emplear en todas las cantidades y relaciones molares concebibles de preparación de la solución acuosa de (i) con la condición de que, en (ii), se obtenga una zeolita que tenga estructura de armazón de CHA.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la al menos una fuente de  $\text{SiO}_2$  y la al menos una fuente para  $\text{X}_2\text{O}_3$  se emplean en cantidades tales que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presente una relación molar

55  $(n \text{ SiO}_2):\text{X}_2\text{O}_3$ ,

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.

5 En lo que se refiere al agente de dirección de estructuras empleado en (i), no existen restricciones con la condición de que se obtenga en (ii) un material zeolítico que tenga una estructura de armazón de CHA.

A modo de ejemplo, cabe mencionar un compuesto de *N*-alquil-3-quinuclidinol adecuado, un compuesto de *N,N,N*-trialquil-exoaminonorborno adecuado, un compuesto de *N,N,N*-trimetil-1-adamantilamonio adecuado, un compuesto de *N,N,N*-trimetil-2-adamantilamonio adecuado, un compuesto de *N,N,N*-trimetilciclohexilamonio adecuado, un compuesto de *N,N*-dimetil-3,3-dimetilpiperidinio adecuado, un compuesto de *N,N*-metiletil-3,3-dimetilpiperidinio adecuado, un compuesto de *N,N*-dimetil-2-metilpiperidinio adecuado, 1,3,3,6,6-pentametil-6-azonio-biciclo(3.2.1)octano, *N,N*-dimetilciclohexilamina o un compuesto de *N,N,N*-trimetilbencilamonio adecuado. Como compuestos adecuados, cabe mencionar los hidróxidos de los compuestos mencionados anteriormente. Preferentemente, se emplea hidróxido de *N,N,N*-trimetil-1-adamantilamonio como SDA.

15 Preferentemente, se emplea un compuesto de *N,N,N*-trimetil-1-adamantilamonio (1-adamantiltrimetilamonio). Opcionalmente, este compuesto de 1-adamantiltrimetilamonio adecuado puede emplearse en combinación con al menos un compuesto de amonio adicional tal como, por ejemplo, un compuesto de *N,N,N*-trimetilbencilamonio (benciltrimetilamonio) o un compuesto de tetrametilamonio, o una mezcla de un compuesto de benciltrimetilamonio y un compuesto de tetrametilamonio.

20 En lo que se refiere a los compuestos de amonio, es concebible emplear una sal adecuada de los compuestos de amonio. Preferentemente, si se emplea dicha sal, esta sal o la mezcla de sales debe conferir el pH deseado a la solución acuosa que se va a someter a cristalización hidrotérmica. Si es necesario, se puede añadir una base adecuada tal como, por ejemplo, una fuente de hidróxido adecuada, además de dicha/s sal/es para conferir dicho pH. Preferentemente, de acuerdo con la presente invención, la sal de amonio o sales de amonio como tales son la base adecuada, preferentemente la fuente de hidróxido, es decir, se prefiere emplear el/los compuesto/s de amonio como hidróxido/s.

25 En lo que se refiere a los compuestos de amonio, también es posible, de acuerdo con la presente invención, emplear el compuesto de amina correspondiente, si es necesario en combinación con al menos una base adecuada tal como, por ejemplo, una fuente de hidróxido adecuada.

30 En general, las fuentes de  $X_2O_3$  y  $SiO_2$ , y el agente de dirección de estructuras se pueden emplear en todas las cantidades y relaciones molares concebibles de preparación de la solución acuosa de (i) con la condición de que, en (ii), se obtenga una zeolita que tenga estructura de armazón de CHA.

35 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la al menos una fuente de  $SiO_2$  y la al menos una fuente para  $X_2O_3$  se emplean en cantidades tales que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presenta una relación molar del agente de dirección de estructuras (SDA), opcionalmente, de la suma de los SDA, con respecto a la suma de  $(n X_2O_3)$  y  $SiO_2$ ,

$$(p \text{ SDA}):((n \text{ SiO}_2) + X_2O_3)$$

40 en la que p sea al menos 0,035, más preferentemente, al menos 0,07, más preferentemente, al menos 0,15. Incluso más preferentemente, p es inferior o igual a 0,6, más preferentemente inferior o igual a 0,5, más preferentemente inferior o igual a 0,4, más preferentemente inferior o igual a 0,3, y más preferentemente inferior o igual a 0,2. Por lo tanto, de acuerdo con realizaciones preferidas 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.

45 Preferentemente, el pH de la solución acuosa obtenida a partir de (i) y sometida a cristalización hidrotérmica de acuerdo con (ii) es de al menos 10, más preferentemente, de al menos 11, e incluso más preferentemente de al menos 12. Más preferentemente, el pH de la solución acuosa sometida a cristalización hidrotérmica de acuerdo con (ii) está en el intervalo de 10 a 14, incluso más preferentemente, en el intervalo de 12 a 14. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento descrito anteriormente, en el que el pH de la solución acuosa sometida a (ii) está en el intervalo de 12 a 14.

50 Se usa hidróxido de tetrametilamonio para ajustar el pH y la OH/Si de la solución acuosa sometida a la cristalización hidrotérmica de acuerdo con (ii) de manera que el pH tenga los valores descritos anteriormente, dependiendo de los materiales de partida empleados.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el agente de dirección de estructuras (SDA) o las mezclas del mismo se emplean en cantidades tales que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presente una relación molar del hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) con respecto al agente de dirección de estructuras (SDA),

$$(r\text{TMAOH}):(\text{SDA}),$$

en la que r esté preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5, preferentemente, de 0,7 a 5, incluso más preferentemente, 0,7 a 4, incluso más preferentemente de 0,7 a 3, incluso más preferentemente, de 1,1 a 3, incluso más preferentemente, de 1,1 a 2, incluso más preferentemente de 1,1 a 1,6.

5 Además de hidróxido de tetrametilamonio, se puede usar una base que no contenga metal alcalino y/o alcalinotérreo preferentemente, que no contenga sodio, para ajustar el pH.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la relación de OH/Si en la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 1, más preferentemente, en el intervalo de 0,1 a 0,5, incluso más preferentemente, en el intervalo de 0,1 a 0,3, incluso más preferentemente, en el intervalo de 0,1 a 0,2, incluso más preferentemente, en el intervalo de 0,12 a menos de 0,2.

10 Como ya se ha descrito anteriormente, la al menos una fuente de SiO<sub>2</sub> y la al menos una fuente de X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preferentemente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, están exentas de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, en particular, exentas de sodio. De acuerdo con una realización aún más preferida de la presente invención, la solución acuosa obtenida en (i) y sometida a cristalización hidrotérmica en (ii) está exenta de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, en particular, exenta de sodio.

15 Las expresiones "exenta de metales alcalinos" y "exenta de sodio", como se usan en el contexto de la presente invención, se refieren al hecho de que no se emplean materiales de partida que contengan metal alcalino, en particular, sodio, como componente esencial, tal como, por ejemplo, aluminato de sodio como fuente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o similar. Sin embargo, esta expresión no excluye las realizaciones en las que los materiales de partida descritos explícitamente contienen ciertas cantidades de metales alcalinos, en particular, de sodio como impurezas. A modo  
20 de ejemplo, dichas impurezas están presentes normalmente en cantidades de 1.000 ppm o menos, preferentemente de 500 ppm o menos, más preferentemente de 300 ppm o menos. La expresión "un contenido de metal alcalino de X ppm o menos", como se usa en el contexto del presente documento, se refiere a una realización de acuerdo con la que la suma de todos los metales alcalinos presentes no supera las X ppm. En todos los casos, el contenido de metal alcalino se presenta basándose en su óxido metálico, por ejemplo, 1.000 ppm de Na<sub>2</sub>O. Se reconoce que el  
25 Na<sup>+</sup> catiónico reside dentro de los poros de la zeolita.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento descrito anteriormente, en el que la solución acuosa sometida a la cristalización hidrotérmica de acuerdo con (ii) está exenta de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, en particular, exenta de metal alcalino.

30 De acuerdo con realizaciones adicionales, la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) puede contener metales adicionales tales como, por ejemplo, Ti, metales de transición tales como Fe, Mo y/o Co, y/o lantánidos tales como La, Ce, Y.

Más preferentemente, la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) contiene cobre en una cantidad inferior al 0,5 % en peso, preferentemente inferior al 0,1 % en peso. Incluso más preferentemente, la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) está exenta de cobre.

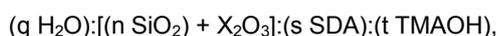
35 La expresión "exenta de cobre" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere al hecho de que no se emplean materiales de partida que contienen cobre. Sin embargo, esta expresión no excluye las realizaciones en las que los materiales de partida descritos explícitamente contienen ciertas cantidades de cobre como impurezas. A modo de ejemplo, dichas impurezas están presentes normalmente en cantidades de 1.000 ppm o menos, preferentemente de 500 ppm o menos, más preferentemente de 100 ppm o menos.

40 En general, no hay restricciones específicas sobre el orden de mezcla de los materiales de partida para la obtención de la solución acuosa de acuerdo con (i).

45 De acuerdo con una realización de la presente invención, se mezcla opcionalmente una solución acuosa que contiene el al menos un agente de dirección de estructuras y TMAOH con amoníaco. En esta solución, se suspenden la al menos una fuente de X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preferentemente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y la al menos una fuente de YO<sub>2</sub>, preferentemente SiO<sub>2</sub>.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, una solución acuosa que contiene la al menos una fuente de X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preferentemente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se mezcla con el al menos un agente de dirección de estructuras y TMAOH, en la que, posteriormente, se añade la al menos una fuente de YO<sub>2</sub>, preferentemente SiO<sub>2</sub>.

50 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la al menos una fuente de SiO<sub>2</sub> y la al menos una fuente de X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se emplean en cantidades tales que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presenta una relación molar del agua con respecto a la suma de (n X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y SiO<sub>2</sub>, con respecto al agente de dirección de estructuras (SDA), opcionalmente, a la suma de los SDA, y con respecto a TMAOH



en la que q es preferentemente al menos 10, más preferentemente al menos 15 e incluso más preferentemente

al menos 20;

en la que n es preferentemente de 5 a 1.000, más preferentemente de 5 a 100, incluso más preferentemente de 10 a 50;

5 en la que s es preferentemente de 0,025 a 0,1, más preferentemente de 0,05 a 0,075, incluso más preferentemente de 0,05 a 0,065;

en la que t es preferentemente de 0,01 a 0,1, más preferentemente de 0,01 a 0,1, incluso más preferentemente de 0,03 a 0,1.

10 Aún más preferentemente, dicho q es inferior o igual a 70, más preferentemente inferior o igual a 65, más preferentemente inferior o igual a 60, más preferentemente inferior o igual a 55, y más preferentemente inferior o igual a 50. Por lo tanto, de acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención, q está en el intervalo de 10 a 70, más preferentemente de 15 a 60 y aún más preferentemente de 20 a 50.

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, en particular, preferentemente en el intervalo de 20 a 30 °C.

15 En principio, es posible calentar la solución acuosa de acuerdo con (ii) bajo cualquier presión adecuada y cualquier temperatura o temperaturas adecuadas, siempre que se garantice que el material zeolítico de la estructura de armazón de CHA cristalice en la solución. En el presente documento, se prefieren las temperaturas que, a la presión escogida, estén por encima del punto de ebullición de la solución obtenida de acuerdo con (i). Se prefieren más las temperaturas de hasta 200 °C a presión atmosférica. La expresión "presión atmosférica", como se usa en el contexto de la presente invención, designa una presión de, idealmente, 101.325 Pa, que, sin embargo, puede ser sometida a variaciones dentro de los límites conocidos por el experto en la materia.

20 De acuerdo con una realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la cristalización hidrotérmica de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en un autoclave.

25 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 130 a 190 °C, más preferentemente en el intervalo de 140 a 180 °C.

De acuerdo con una realización aún más preferida de la presente invención, el autoclave empleado para llevar a cabo la cristalización hidrotérmica de acuerdo con (ii) presenta medios de calefacción y refrigeración del contenido del autoclave, más preferentemente medios de calefacción externos tales como una camisa de calefacción/refrigeración adecuado.

30 Esta temperatura a la que se calienta la solución acuosa de acuerdo con (ii) se puede mantener, en principio, hasta que la cristalización tenga lugar en la medida deseada. En el presente documento, se prefieren períodos de tiempo de hasta 340 h, más preferentemente de 1 h a 260 h y más preferentemente de 8 a 110 h. De acuerdo con realizaciones preferidas adicionales de la presente invención, los tiempos de cristalización están en el intervalo de 12 a 72 h, más preferentemente de 24 a 48 h.

35 Durante la cristalización, en especial, se prefieren la presión o las presiones en el intervalo de 100 a 2.000 kPa, más preferentemente de 200 a 1.000 kPa y aún más preferentemente de 500 a 800 kPa.

40 Preferentemente, la solución acuosa se agita adecuadamente para la cristalización de acuerdo con (ii). También es posible centrifugar el recipiente de reacción en el que se lleva a cabo la cristalización. Los valores típicos en lo que se refiere 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 Es posible, en el contexto de la presente invención, añadir material de siembra adecuado a la solución sometida a la etapa (ii), tal como, opcionalmente, material zeolítico seco y/o calcinado que tenga estructura de armazón de CHA. La siembra puede ser ventajosa, en particular, con respecto a la cristalinidad del material de chabasita obtenido y el tiempo de cristalización hidrotérmica. En caso de usarse Al o Ga, o sus mezclas, como  $X_2O_3$ , se prefiere llevar a cabo la cristalización hidrotérmica y, en particular, todo el procedimiento de la invención sin material de siembra.

50 Tras la cristalización hidrotérmica de acuerdo con (ii), el licor madre que contiene el material zeolítico de la invención que tiene una estructura de armazón de CHA se separa adecuadamente de dicho licor madre. Antes de la separación, la temperatura del licor madre que contiene el material zeolítico puede reducirse adecuadamente hasta un valor deseado empleando una velocidad de enfriamiento adecuada. Las velocidades de enfriamiento típicas 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.

Las temperaturas típicas del licor madre enfriado que contiene el material zeolítico de la invención que tiene una estructura de armazón de CHA están en el intervalo de 25 a 55 °C, preferentemente de 35 a 50 °C.

55 De acuerdo con una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el material zeolítico que tiene una

- 5 estructura de armazón de CHA se separa de una manera adecuada en al menos una etapa de la suspensión, es decir, el licor madre que contiene el material zeolítico, que se obtiene a partir de (ii). Esta separación puede efectuarse mediante todos los procedimientos adecuados conocidos por el experto, por ejemplo, mediante procedimientos de decantación, filtración, ultrafiltración, diafiltración o centrifugación o, por ejemplo, procedimientos de secado por pulverización y granulación por pulverización.
- Por lo tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento descrito anteriormente, que comprende además (iii) separar el material zeolítico de la suspensión obtenida de acuerdo con (ii).
- Si, por ejemplo, el material zeolítico se separa por filtración o centrifugación o concentración de la suspensión obtenida de acuerdo con (ii), se prefiere secar adecuadamente el material zeolítico separado. Antes de secarse el material zeolítico separado, se puede lavar al menos una vez con un agente de lavado adecuado, siendo posible usar agentes de lavado o mezclas de agentes de lavado idénticos o diferentes 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.
- 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, como sabe un experto en la materia.
- En el presente documento, las temperaturas de secado están preferentemente en el intervalo de la 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.
- 20 Además, la presente invención también se refiere al procedimiento descrito anteriormente, que comprende además:
- (iii) separar el material zeolítico de la suspensión obtenida de acuerdo con (ii);
  - (iv) secar el material zeolítico, separado de acuerdo con (iii), a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C.
- De acuerdo con una realización particularmente preferida 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.
- 25 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento descrito anteriormente, que comprende además (v) calcinar el material zeolítico.
- En principio, es posible suministrar la suspensión que comprende el material zeolítico directamente a la calcinación. Preferentemente, el material zeolítico se separa de la suspensión, 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. Las condiciones de calcinación son conocidas por el experto en la materia.
- 30 Por consiguiente, la presente invención también se refiere al procedimiento descrito anteriormente, que comprende además:
- (iii) separar el material zeolítico de la suspensión obtenida de acuerdo con (ii);
  - 35 (iv) secar el material zeolítico, separado de acuerdo con (iii), preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C;
  - (v) calcinar material zeolítico, secado de acuerdo con (iv), preferentemente a una temperatura en el intervalo de 300 a 750 °C.
- 40 La presente invención también se refiere al material zeolítico que tiene la estructura de armazón de CHA, que se puede obtener o se obtiene mediante el procedimiento descrito anteriormente.
- La presente invención también se refiere a un material zeolítico/como tal, que tiene una estructura de armazón de CHA, que tiene una composición que comprende la relación molar  $(n \text{ SiO}_2):\text{X}_2\text{O}_3$ , en la que X es un elemento trivalente y n es al menos 10, preferentemente al menos 15, y en el que el tamaño del cristal, determinado a partir de Microscopía Electrónica de Barrido, es superior a 1 micrómetro y en el que el armazón de chabasita es de fase pura que tiene una impureza de otros armazones zeolíticos, tales como RUT, inferiores al 5 %.
- 45 En este contexto, la expresión "material zeolítico como tal, que tiene una estructura de armazón de CHA" se refiere al material zeolítico calcinado que está esencialmente exento de agua y del que se han eliminado esencialmente el agente de dirección de estructuras y cualquier otro compuesto orgánico tal como ácidos orgánicos mediante calcinación.
- 50 Preferentemente, n está en el intervalo de 15 a 70, más preferentemente en el intervalo de 15 a 60, más preferentemente en el intervalo de 15 a 50. A modo de ejemplo, los valores especialmente preferidos de n son 15, 20, 25, 30, 40, 45, 50.
- Preferentemente, el elemento trivalente X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, G, y una mezcla de dos o

más de los mismos. De acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención, el elemento trivalente X es Al, e incluso más preferentemente, Al es el único elemento trivalente que forma la estructura de armazón zeolítico de CHA.

5 Aún más preferentemente, el material zeolítico calcinado descrito anteriormente está exento de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, en particular, está exento de sodio. La expresión "exento de metal alcalino" y "exento de sodio", como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a materiales zeolíticos que tienen un contenido de metal alcalino, y un contenido de sodio, respectivamente, de 1.000 ppm o inferior, preferentemente de 500 ppm o inferior, más preferentemente de 300 ppm o inferior.

10 De acuerdo con una realización de la presente invención, los bordes de al menos el 90 %, preferentemente al menos el 95 % de los cristalitos del material zeolítico calcinado descrito anteriormente o del material zeolítico calcinado que se puede obtener u que se obtiene de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente tienen una longitud media en el intervalo de 1 a 10 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de 1 a 5 micrómetros, incluso más preferentemente en el intervalo de 1 a 2 micrómetros, determinado a través de SEM.

15 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el armazón de chabasita es de fase pura que tiene una impureza de otros armazones zeolíticos, tales como RUT, preferentemente inferior al 5 %, incluso más preferentemente inferior al 2 %, incluso más preferentemente inferior al 1 %.

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

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el material zeolítico calcinado que se puede obtener o que se obtiene mediante el procedimiento de la presente invención, o el material zeolítico como tal que tiene la estructura de armazón de CHA, tiene una superficie BET, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, en el intervalo de 300 a 700 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 400 a 700 m<sup>2</sup>/g.

25 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el material zeolítico calcinado que se puede obtener o que se obtiene mediante el procedimiento de la presente invención, o el material zeolítico como tal que tiene la estructura armazón de CHA, tiene una superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con la norma DIN 66135, en el intervalo de 400 a 975 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 550 a 975 m<sup>2</sup>/g.

30 El material zeolítico de acuerdo con la presente invención puede proporcionarse en forma de un polvo o un material pulverizado obtenido a partir de las técnicas de separación descritas anteriormente, por ejemplo, decantación, filtración, centrifugación o pulverización.

35 En muchas aplicaciones industriales, a menudo, se desea por parte del usuario no emplear el material zeolítico en forma de polvo o material pulverizado, es decir, el material zeolítico obtenido mediante la separación del material de su licor madre, incluyendo opcionalmente el lavado y secado, y la posterior calcinación, sino un material zeolítico que se procese adicionalmente, dando piezas moldeadas. Dichas piezas moldeadas se requieren, en particular, en muchos procedimientos industriales, por ejemplo, en muchos procedimientos en los que el material zeolítico de la presente invención se emplea como catalizador o adsorbente. Dichas piezas moldeadas son conocidas en general por el experto en la materia.

40 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a una pieza moldeada que comprende el material zeolítico que tiene una estructura de armazón de CHA de la presente invención.

45 En general, el material zeolítico descrito anteriormente se puede usar como tamiz molecular, adsorbente, catalizador, soporte de catalizador o aglutinante de los mismos. En especial, se prefiere el uso como catalizador. Por ejemplo, el material zeolítico se puede usar como tamiz molecular para secar gases o líquidos, para la separación molecular selectiva, por ejemplo, para la separación y/o el almacenamiento de hidrocarburos o amidas; como intercambiador de iones; como vehículo químico; como adsorbente, en particular, como adsorbente para la separación de hidrocarburos o amidas; o como catalizador. Lo más preferentemente, el material zeolítico de acuerdo con la presente invención se usa como catalizador.

50 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un catalizador, preferentemente un catalizador moldeado, que contiene el material zeolítico que tiene una estructura de armazón de CHA como se ha descrito anteriormente. Además, la presente invención se refiere al uso del material zeolítico que tiene estructura de armazón de CHA como se ha descrito anteriormente como un catalizador.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para catalizar una reacción química en la que el material zeolítico que tiene una estructura de armazón de CHA de acuerdo con la presente invención se emplea como material catalíticamente activo.

55 Entre otros, dicho catalizador se puede emplear como catalizador para la reducción selectiva (SCR) de óxidos de

5 nitrógeno NO<sub>x</sub>; para la oxidación de NH<sub>3</sub>, en particular, para la oxidación de NH<sub>3</sub> sin reaccionar en sistemas diesel; para la descomposición de N<sub>2</sub>O; para oxidación del hollín; para el control de emisiones en sistemas de emisión avanzados tales como motores de encendido por compresión de carga homogénea (HCCI); como aditivo en procedimientos de craqueo catalítico fluido (FCC); como catalizador en reacciones de conversión orgánicas; como catalizador en la producción de olefinas ligeras a partir de una materia prima que comprende un compuesto oxigenado o mezclas de compuestos oxigenados, tal como la reacción de metanol a olefina; como catalizador en procedimientos de "fuente estacionaria"; o como catalizador en metanol a olefinas.

10 Más preferentemente, el material zeolítico de acuerdo con la presente invención o el material zeolítico que se puede obtener o se obtiene de acuerdo con la presente invención se usa como catalizador, preferentemente como catalizador moldeado, todavía más preferentemente como un catalizador moldeado en el que el material zeolítico se deposita sobre un portador refractario adecuado, aún más preferentemente sobre un portador "en forma de panel", para la reducción selectiva de los óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub>, es decir, para la SCR (reducción catalítica selectiva) de los óxidos de nitrógeno. En particular, la reducción selectiva de los óxidos de nitrógeno en la que se emplea el material zeolítico de acuerdo con la presente invención como material catalíticamente activo se lleva a cabo en presencia de amoníaco o urea. Mientras que el amoníaco es el agente reductor escogido para las plantas de energía estacionarias, la urea es el agente reductor escogido para los sistemas de SCR móviles. Por lo general, el sistema de SCR está integrado en el diseño del motor y del vehículo y, también normalmente, 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/una boquilla de urea; y la correspondiente unidad de control.

25 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento para reducir selectivamente los óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub>, en el que se pone en contacto una corriente gaseosa que contiene óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub>, preferentemente que también contiene amoníaco y urea, con el material zeolítico de acuerdo con la presente invención o el material zeolítico que se puede obtener o que se obtiene de acuerdo con la presente invención, preferentemente en forma de un catalizador moldeado, aún más preferentemente en forma de un catalizador moldeado en el que el material zeolítico se deposita sobre un portador refractario adecuado, aún más preferentemente sobre un portador "en forma de panel".

30 La expresión óxidos de nitrógeno, NO<sub>x</sub>, como se usa en el contexto de la presente invención, designa los óxidos de nitrógeno, en especial, óxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O), monóxido de nitrógeno (NO), trióxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), tetróxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), pentóxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), peróxido de nitrógeno (NO<sub>3</sub>).

35 Los óxidos de nitrógeno que se reducen usando un catalizador que contiene el material zeolítico de acuerdo con la presente invención o el material zeolítico que se puede obtener o que se obtiene de acuerdo con la presente invención pueden obtenerse mediante cualquier procedimiento, por ejemplo, como una corriente de gas residual. Entre otros, cabe mencionar las corrientes de gas residual obtenidas en procedimientos de producción de ácido adípico, ácido nítrico, derivados de hidroxilamina, caprolactama, glioxal, metil-glioxal, ácido glioxílico o en procedimientos para quemar materiales nitrogenados.

40 En especial, se prefiere el uso de un catalizador que contenga el material zeolítico de acuerdo con la presente invención o el material zeolítico que se puede obtener o que se obtiene de acuerdo con la presente invención para la eliminación de los óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub> de los gases de escape de los motores de combustión interna, en particular, motores diesel, que operan en condiciones de combustión con aire superior al requerido para la combustión estequiométrica, es decir, pobre.

45 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento de eliminación de los óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub> de los gases de escape de los motores de combustión interna, en particular, los motores diesel, que operan en condiciones de combustión con aire superior al requerido para la combustión estequiométrica, es decir, en condiciones pobres, en el que un catalizador que contiene el material zeolítico de acuerdo con la presente invención o el material zeolítico que se puede obtener o que se obtiene de acuerdo con la presente invención se emplea como material catalíticamente activo.

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

## 50 **Ejemplos**

### **Ejemplo 1: Producción de una chabasita exenta de metal alcalino (Na) y su uso en catálisis**

#### 1.1 Preparación del gel de síntesis

Se emplearon los siguientes materiales de partida:

- hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio (TMAA, 13,26 % en peso de agua)
- 55 - hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH, 25 % en peso de agua (Aldrich, lote 1368537))
- triisopropilato de aluminio (Aldrich 217557)

- Ludox AS40 (Grace Davison).

5 En un vaso de precipitados de 5 litros, se mezclaron 729,7 g de TMAA y 231,1 g de solución de TMAOH. Esta solución se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. Luego, se añadieron 86,6 g de triisopropilato de aluminio, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 60 minutos. Posteriormente, se añadieron 952,6 g de Ludox AS40, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 20 min.

El pH de la suspensión obtenida se midió como 14,2, siendo la OH/Si de 0,172.

La suspensión tenía una composición con las siguientes relaciones molares: 36 de SiO<sub>2</sub>:2,4 de isprop. de Al: : 2,6 de TMAA:3,6 de TMAOH:434 de H<sub>2</sub>O. Se transfirió este gel a un autoclave de 2,5 litros.

### 1.2 Cristalización hidrotérmica

10 Se cerró herméticamente el autoclave y se calentó hasta una temperatura de 170 °C. Se mantuvo la temperatura de 170 °C durante 48 h. De ese modo, se agitó la mezcla en un autoclave de 2,5 l a 200 rpm (revoluciones/minuto).

### 1.3 Separación, secado y calcinación

15 Tras la cristalización hidrotérmica, la suspensión resultante resultó tener un pH de 12,6. Se mezcló esta suspensión (1:1) con agua desionizada, y se ajustó el pH de la suspensión resultante a 6 con HNO<sub>3</sub> al 5 %. Luego, se filtró la suspensión con un filtro de succión de porcelana con un diámetro de 15 cm. Se calentó el producto húmedo hasta una temperatura de 120 °C en aire en 30 min y se secó a 120 °C durante 240 min. A continuación, se calentó el producto seco hasta una temperatura de 600 °C en 240 min y se calcinó en aire a 600 °C durante 300 min. El rendimiento fue de 403 g. Se examinó una muestra del material calcinado a través de XRD, y se descubrió que se había obtenido una zeolita que tenía armazón de CHA (véase la Fig. 1).

### 20 1.4 Caracterización del producto

El análisis elemental del material calcinado obtenido de acuerdo con 1.3 mostró menos del 0,1 % en peso de C, y menos del 0,5 % en peso de N. El contenido de Na fue del 0,09 % en peso de Na<sub>2</sub>O presentado en una base libre de sustancias volátiles. La relación de SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 30:1.

25 La superficie BET del material calcinado era de 505 m<sup>2</sup>/g, determinada de acuerdo con la norma DIN 66 131, y el área superficial de Langmuir era de 677 m<sup>2</sup>/g, determinada de acuerdo con la norma DIN 66135. Los cristalitas típicos tenían una longitud media de aproximadamente 1-2 micrómetros (véanse las Fig. Nuevos 2-4).

### Ejemplo 2: Preparación del catalizador de chabasita de Cu para la SCR

30 Se preparó un catalizador que contenía Cu mediante intercambio iónico con acetato de cobre. Se preparó una solución de acetato de cobre (II) monohidratado 0,3 M disolviendo 96 g de la sal de cobre en 1,6 l de agua desionizada a 60 °C. Luego, se añadieron 300 g de la zeolita calcinada del Ejemplo 1 a esta solución. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la forma H de la zeolita calcinada descrita en el Ejemplo 1 y los iones de cobre agitando la suspensión a 60 °C durante 1 hora. El pH estuvo entre 4,5 y 4,8 durante la reacción. Después, se filtró la mezcla resultante, se lavó hasta que el filtrado resultó tener una conductividad de < 200 μScm<sup>-1</sup>, lo que indicó que no quedaba esencialmente nada de cobre soluble o libre en la muestra, y se secó la muestra lavada a 90 °C. El catalizador de Cu obtenido comprendía CuO al 3,29 % en peso y Na a 300 ppm, ambos presentados en una base libre de sustancias volátiles. La superficie BET del material calcinado era de 468 m<sup>2</sup>/g, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, y el área superficial de Langmuir era de 636 m<sup>2</sup>/g, determinada de acuerdo con la norma DIN 66135.

### Ejemplo 3: Ensayo de SCR de la muestra del Ejemplo 2

#### 40 3.1 Preparación de una suspensión

Se mezclaron 150 g del material zeolítico secado por pulverización y calcinado que contenía Cu y que tenía una estructura de armazón de CHA, obtenido de acuerdo con el Ejemplo 6, con 358 ml de agua desionizada. Se trituró la mezcla con bolas durante 11 horas, obteniéndose una suspensión que comprendía un 90 % de partículas de tamaño inferior a 10 micrómetros. Se añadieron 26 g de acetato de circonio en ácido acético diluido (que contenía 30 % de ZrO<sub>2</sub>) a la suspensión con agitación.

#### 45 3.2 Revestimiento

Se revistieron con la suspensión núcleos de cerámica celular 1"Dx3"L que tenían una densidad de celdas de 65 cpsc (celdas por cm al cuadrado) y un espesor de la pared de 6,5 mm. Se secaron los núcleos revestidos a 110 °C durante 3 horas y se calcinaron a 400 °C durante 1 hora. Se repitió el procedimiento de revestimiento, obteniéndose una carga diana de revestimiento de 0,146 g/cm<sup>3</sup>. La carga de revestimiento se define como la ganancia de peso seco de la colmena con respecto al volumen.

### 3.3 Medición de la eficiencia de la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> (SCR)

Se midieron la eficiencia y la selectividad de la reducción catalítica selectiva de los óxidos de nitrógeno (SCR) de un catalizador recién preparado añadiendo 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 contenía un núcleo de catalizador 1"D x 3"L.

Para el ensayo catalítico, se conformó el núcleo revestido en una sección transversal cuadrada envuelta con una malla cerámica de aislamiento, y se dispuso dentro de un tubo de reactor Inconel calentado con un horno eléctrico. Los gases, el O<sub>2</sub> (del aire), N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se precalentaron en un horno de precalentamiento antes de entrar en el reactor. Los gases reactivos NO y NH<sub>3</sub> se introdujeron entre el horno de precalentamiento y el reactor.

La reacción se llevó a una velocidad espacial de 80.000 h<sup>-1</sup> a través de un intervalo de temperaturas de 150 °C a 460 °C. La velocidad espacial 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 5 muestra los resultados del ensayo de SCR, indicando la eficacia catalítica y la selectividad del catalizador recién preparado. Existe el deseo de proporcionar materiales que presenten un alto rendimiento en un amplio intervalo de temperaturas, en particular, con la mejora del rendimiento a baja temperatura. El rendimiento incluye la conversión del NO<sub>x</sub>, pero también la selectividad de la SCR por el N<sub>2</sub>, que se refleja por la reducción al mínimo de la formación de N<sub>2</sub>O. Se puede observar que este catalizador presenta una alta conversión del NO<sub>x</sub> en toda la franja de temperaturas junto con una baja producción de N<sub>2</sub>O (<10 ppm de N<sub>2</sub>O). Estas características de rendimiento son comparables a las del producto de múltiples etapas tradicional descrito en el Ejemplo comparativo 3.

### 3.4 Medición de la estabilidad hidrotérmica del catalizador

La estabilidad hidrotérmica del catalizador se midió por el envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador recién preparado (descrito anteriormente en el apartado 3.2) en presencia de H<sub>2</sub>O al 10 % en peso-a 850 °C durante 6 horas, seguido de la medición de la eficiencia y la selectividad de la SCR de los óxidos de nitrógeno mediante el mismo procedimiento, como se describe anteriormente en el apartado 6, para la evaluación de la SCR en un núcleo de catalizador recién preparado.

Los resultados de la eficiencia y la selectividad de la SCR del catalizador envejecido se representan en la Fig. 6. Existe el deseo de mejorar la durabilidad hidrotérmica de los materiales zeolíticos existentes, por ejemplo, materiales catalizadores que sean 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 del NO<sub>x</sub> en toda la franja de temperaturas, a la vez que mantiene una alta selectividad hacia el nitrógeno, que se refleja en la baja producción de N<sub>2</sub>O (<20 ppm de N<sub>2</sub>O). Los resultados son comparables al producto de múltiples etapas descrito en el Ejemplo comparativo 3.

## **Ejemplo 4: Producción de chabasita exenta de metal alcalino (Na) usando Aerosil como fuente de sílice**

### 4.1 Preparación del gel de síntesis

Se emplearon los siguientes materiales de partida:

- hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio (TMAA, 13,26 % en peso de agua)
- hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH, 25 % en peso en agua, Aldrich)
- triisopropilato de aluminio (Aldrich 217557)
- Aerosil 200 (Degussa).

En un vaso de precipitados de 5 litros, se mezclaron 426,8 g de TMAA, 135,1 g de solución de TMAOH y 1.164,7 g de agua desionizada. Esta solución se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. Luego, se añadieron 50,6 g de triisopropilato de aluminio, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 60 minutos. Posteriormente, se añadieron 222,7 g de sílice Aerosil, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 20 minutos.

El pH de la suspensión obtenida resultó ser de 12,5, siendo la OH/Si de 0,172.

La suspensión tenía una composición con las siguientes relaciones molares: 36 SiO<sub>2</sub>: 2,4 isopropilo de Al: : 2,6 TMAA: 3,6 TMAOH: 881 H<sub>2</sub>O. Se transfirió este gel a un autoclave de 2,5 litros.

### 4.2 Cristalización hidrotérmica

Se cerró herméticamente el autoclave y se calentó hasta una temperatura de 170 °C. Se mantuvo la temperatura de 170 °C durante 48 h. De ese modo, se agitó la mezcla en un autoclave de 2,5 l a 200 rpm (revoluciones/minuto)

#### 4.3 Separación, secado y calcinación

Tras la cristalización hidrotérmica, la suspensión resultante resultó tener un pH de 10,5. Se mezcló esta suspensión (1:1) con agua desionizada, y se ajustó el pH de la suspensión resultante a 6 con  $\text{HNO}_3$  al 5 %. Luego, se filtró la suspensión con un filtro de succión de porcelana con un diámetro de 15 cm. Se calentó el producto húmedo hasta una temperatura de 120 °C en aire en 30 min y se secó a 120 °C durante 240 min. A continuación, se calentó el producto seco hasta una temperatura de 600 °C en 240 min y se calcinó en aire a 600 °C durante 300 min. El rendimiento fue de 224 g. Se examinó una muestra del material calcinado a través de XRD, y se descubrió que se había obtenido una zeolita que tenía armazón de CHA (véase la Fig. 7).

#### 4.4 Caracterización del producto

El análisis elemental de material calcinado obtenido de acuerdo con 1.3 mostró menos del 0,1 % en peso de C, y menos del 0,5 % en peso de N. El contenido de Na fue del 0,03 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  presentado en una base libre de sustancias volátiles. La relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  era de 28:1.

La superficie BET del material calcinado era de 493  $\text{m}^2/\text{g}$ , determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, y el área superficial de Langmuir era de 660  $\text{m}^2/\text{g}$ , determinada de acuerdo con la norma DIN 66135. Los cristalitas típicos tenían una longitud media de aproximadamente 2 a 4 micrómetros (véanse las Fig. 8-10).

### Ejemplo comparativo 1: Producción de chabasita de Na y su uso en catálisis.

#### 1.1 Preparación del gel de síntesis

Se emplearon los siguientes materiales de partida:

- hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio (TMAA, 13,26 % en peso de agua)
- hidróxido de sodio (NaOH al > 98 % (gránulos anhidros), Aldrich)
- triisopropilato de aluminio (Aldrich 217557)
- Ludox AS40 (Grace Davison).

En un vaso de precipitados de 5 litros, se mezclaron 894,7 g de TMAA y 31,2 g de solución de NaOH. Esta solución se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. Luego, se añadieron 106,2 g de triisopropilato de aluminio, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 60 minutos. Posteriormente, se añadieron 1.168 g de Ludox AS40, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 20 min.

El pH de la suspensión obtenida resultó ser de 13,7, siendo la OH/Si de 0,172.

La suspensión tenía una composición con las siguientes relaciones molares: 36  $\text{SiO}_2$ : 2,4 isopropilo de Al: : 2,6 TMAA: 3,6 NaOH: 379  $\text{H}_2\text{O}$ . Se transfirió este gel a un autoclave de 2,5 litros.

#### 1.2 Cristalización hidrotérmica

Se cerró herméticamente el autoclave y se calentó hasta una temperatura de 170 °C. La temperatura de 170 °C se mantuvo durante 40 h. De ese modo, se agitó la mezcla en un autoclave de 2,5 l a 200 rpm (revoluciones/minuto).

#### 1.3 Separación, secado y calcinación

Tras la cristalización hidrotérmica, la suspensión resultante tenía un pH de 11,9. Se mezcló esta suspensión (1:1) con agua desionizada, y se ajustó el pH de la suspensión resultante a 7 con  $\text{HNO}_3$  al 5 %. Luego, se filtró la suspensión con un filtro de succión de porcelana de un diámetro de 15 cm. Se calentó el producto húmedo hasta una temperatura de 120 °C en aire en 30 min y se secó a 120 °C durante 240 min. A continuación, se calentó el producto seco hasta una temperatura de 600 °C en 240 min y se calcinó en aire a 600 °C durante 300 min. El rendimiento fue de 420 g. Se examinó una muestra del material calcinado a través de XRD, y se descubrió que se había obtenido una zeolita que tenía armazón de CHA (véase la Fig. 11).

#### 1.4 Caracterización del producto

El análisis elemental del material calcinado obtenido de acuerdo con 1.3 mostró menos del 0,1 % en peso de C y menos del 0,5 % en peso de N. El contenido de Na fue del 0,7 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  presentado en una base libre de sustancias volátiles. La relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  fue de 30:1.

La superficie BET del material calcinado era de 592  $\text{m}^2/\text{g}$ , determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, y el área superficial de Langmuir era de 803  $\text{m}^2/\text{g}$ , determinada de acuerdo con la norma DIN 66135. Los cristalitas típicos tenían una longitud media de aproximadamente 73 nanómetros, determinada por XRD pero, también se muestra en las imágenes SEM (véanse las Fig. 12-14).

### Ejemplo comparativo 2: Preparación de la forma de $\text{NH}_4$ del catalizador de chabasita de Cu para la SCR

#### 2.1 Intercambio de amonio

Se llevó a cabo un intercambio de amonio para reducir el contenido de Na del material. La forma de  $\text{NH}_4$  de la zeolita se preparó mediante intercambio iónico con nitrato de amonio. Se disolvieron 40 g de nitrato de amonio en 4.000 g de agua desionizada con mezcla. Esta solución se calentó a 60 °C. A continuación, se añadieron a la solución 400 g de zeolita de Na calcinada como se describe en el Ejemplo comparativo 1.4. Se llevó a cabo un intercambio de amonio a 60 °C durante 1 hora. Después, se filtró la mezcla resultante, se lavó hasta que el filtrado tuvo una conductividad de  $<200 \mu\text{Scm}^{-1}$ , lo que indicó que no quedaban sustancialmente iones solubles o libres en la muestra, y la muestra lavada se secó a 90 °C. La zeolita de forma  $\text{NH}_4$  comprendía  $\text{NH}_4$  al 0,62 % en peso y  $\text{Na}_2\text{O}$  a menos de 100 ppm.

### 2.3 Intercambio de cobre

Se preparó un catalizador que contenía Cu mediante intercambio iónico con acetato de cobre. Se preparó una solución de acetato de cobre (II) monohidratada disolviendo 47,9 g de la sal de cobre en 800 l de agua desionizada a 60 °C. Luego se añadieron a esta solución 200 g de la forma  $\text{NH}_4$  descrita en el Ejemplo comparativo 2.1. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la forma  $\text{NH}_4$  de la zeolita descrita en el Ejemplo comparativo 2.1 y los iones de cobre agitando la suspensión a 60 °C durante 1 hora. El pH estuvo entre 5 y 5,3 durante la reacción. Después, se filtró la mezcla resultante, se lavó hasta que el filtrado resultó tener una conductividad de  $< 200 \mu\text{Scm}^{-1}$ , lo que indicó que no quedaba esencialmente nada de cobre soluble o libre en la muestra, y se secó la muestra lavada a 90 °C. El catalizador de Cu obtenido comprendía  $\text{CuO}$  al 3,4 % en peso y  $\text{Na}_2\text{O}$  a menos de 100 ppm. La relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  era de 29.

## Ejemplo comparativo 3: Ensayo de SCR de la muestra del Ejemplo comparativo 2

### 3.1 Preparación de una suspensión

Se mezclaron 150 g del material zeolítico secado por pulverización y calcinado que contenía Cu y que tenía una estructura de armazón de CHA, obtenida de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2.3, con 358 ml de agua desionizada. Se trituró la mezcla con bolas durante 11 horas, obteniéndose una suspensión que comprendía un 90 % de partículas de tamaño inferior a 10 micrómetros. Se añadieron 26 g de acetato de circonio en ácido acético diluido (que contenía  $\text{ZrO}_2$  al 30 %) a la suspensión con agitación.

### 3.2 Revestimiento

Se revistieron con la suspensión núcleos de cerámica celular 1"Dx3"L que tenían una densidad de celdas de 65 cpsc (celdas por cm al cuadrado) y un espesor de la pared de 6,5 mm. Se secaron los núcleos revestidos a 110 °C durante 3 horas y se calcinaron a 400 °C durante 1 hora. Se repitió el procedimiento de revestimiento, obteniéndose una carga diana de revestimiento de  $0,146 \text{ g/cm}^3$ . La carga de revestimiento se define como la ganancia de peso seco de la colmena con respecto al volumen.

### 3.3 Medición de la eficiencia de la reducción catalítica selectiva de $\text{NO}_x$ (SCR)

Se midieron la eficiencia y la selectividad de la reducción catalítica selectiva de los óxidos de nitrógeno (SCR) de un catalizador recién preparado añadiendo una mezcla de gas de alimentación de 500 ppm de  $\text{NO}$ , 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 contenía un núcleo de catalizador 1"D x 3"L.

Para el ensayo catalítico, se conformó el núcleo revestido en una sección transversal cuadrada envuelta con una malla cerámica de aislamiento, y se dispuso dentro de un tubo de reactor Inconel calentado con un horno eléctrico. Los gases, el  $\text{O}_2$  (del aire),  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se precalentaron en un horno de precalentamiento antes de entrar en el reactor. Los gases reactivos  $\text{NO}$  y  $\text{NH}_3$  se introdujeron entre el horno de precalentamiento y el reactor.

La reacción se llevó a una velocidad espacial de  $80.000 \text{ h}^{-1}$  en un intervalo de temperaturas de 200 °C a 460 °C. La velocidad espacial 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 15 muestra los resultados del ensayo de SCR, indicando la eficacia catalítica y la selectividad del catalizador recién preparado. Existe el deseo de proporcionar materiales que presenten un alto rendimiento en un amplio intervalo de temperaturas, en particular, con la mejora del rendimiento a baja temperatura. El rendimiento incluye la conversión del  $\text{NO}_x$ , pero también la selectividad de la SCR por el  $\text{N}_2$ , que se refleja por la reducción al mínimo de la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ . Se puede observar que este catalizador presenta una alta conversión del  $\text{NO}_x$  en toda la franja de temperaturas junto con una baja producción de  $\text{N}_2\text{O}$  ( $<10 \text{ ppm}$  de  $\text{N}_2\text{O}$ ).

### 3.4 Medición de la estabilidad hidrotérmica del catalizador

La estabilidad hidrotérmica del catalizador se midió por el envejecimiento hidrotérmico del núcleo catalizador recién preparado (descrito anteriormente en el apartado 3.2 de los ejemplos comparativos) en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  al 10 % en peso-a 850 °C durante 6 horas, seguido de la medición de la eficiencia y la selectividad de la SCR de los óxidos de

nitrógeno mediante el mismo procedimiento, como se describe anteriormente en el apartado 3.3 de los ejemplos comparativos, para la evaluación de la SCR en un núcleo de catalizador recién preparado.

Los resultados de la eficiencia y la selectividad de la SCR del catalizador envejecido se representan en la Fig. 16. Existe el deseo de mejorar la durabilidad hidrotérmica de los materiales zeolíticos existentes, por ejemplo, materiales catalizadores que sean 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 del NO<sub>x</sub> en toda la franja de temperaturas, a la vez que mantiene una alta selectividad hacia el nitrógeno, que se refleja en la baja producción de N<sub>2</sub>O (<20 ppm de N<sub>2</sub>O).

#### **Ejemplo comparativo 4: Producción de una chabasita exenta de metales alcalinos usando cantidades mayores de hidróxido de trimetiladamantilamonio**

##### 4.1 Preparación del gel de síntesis

Se emplearon los siguientes materiales de partida:

- hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio (TMAA, 20,17 % en peso de agua)
- triisopropilato de aluminio (Aldrich 217557)
- Ludox AS40 (Grace Davison).

En un vaso de precipitados de 5 litros, se mezclaron 1048,2 g de TMAA. Esta solución se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. Luego, se añadieron 79,3 g de triisopropilato de aluminio, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 60 minutos. Posteriormente, se añadieron 872,5 g de Ludox AS40, y la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 20 min.

El pH de la suspensión obtenida resultó ser de 13,5, siendo la OH/Si de 0,172.

La suspensión tenía una composición con las siguientes relaciones molares: 36 SiO<sub>2</sub>: 2,4 isopropilo de Al: : 6,2 TMAA: 468 H<sub>2</sub>O: Se transfirió este gel a un autoclave de 2,5 litros.

##### 4.2 Cristalización hidrotérmica

Se cerró herméticamente el autoclave y se calentó a una temperatura de 170 °C. Se mantuvo la temperatura de 170 °C durante 48 h. De ese modo, se agitó la mezcla en un autoclave de 2,5 l a 200 rpm (revoluciones/minuto).

##### 4.3 Separación, secado y calcinación

Tras la cristalización hidrotérmica, la suspensión resultante tenía un pH de 12,4. Se mezcló esta suspensión (1:1) con agua desionizada, y se ajustó el pH de la suspensión resultante a 6 con HNO<sub>3</sub> al 5 %. Luego, se filtró la suspensión con un filtro de succión de porcelana de un diámetro de 15 cm. Se calentó el producto húmedo hasta una temperatura de 120 °C en aire en 30 min y se secó a 120 °C durante 240 min. A continuación, se calentó el producto seco hasta una temperatura de 600 °C en 240 min y se calcinó en aire a 600 °C durante 300 min. El rendimiento fue -368 g. Se examinó una muestra del material calcinado a través de XRD, y se descubrió que se había obtenido una zeolita que tenía armazón de CHA (véase la Fig. 17).

##### 4.4 Caracterización del producto

El análisis elemental de material calcinado obtenido de acuerdo con 1.3 mostró menos del 0,1 % en peso de C y menos del 0,5 % en peso de N. El contenido de Na fue del 0,17 % en peso de Na<sub>2</sub>O presentado en una base libre de sustancias volátiles. El mayor contenido de Na se atribuye a Na de la solución de TMAA. La relación de SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 30:1.

La superficie BET del material calcinado era de 711 m<sup>2</sup>/g, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, y el área superficial de Langmuir era de 960 m<sup>2</sup>/g, determinada de acuerdo con la norma DIN 66135. Las imágenes SEM del producto indican que el producto tiene aglomerados de ~ 1 micrómetro. El tamaño de partícula primaria tiene cristallitos típicos con una longitud media de menos de aproximadamente 80 nanómetros (véase la Fig. 18). Esto se confirmó mediante la medición realizada por XRD.

La invención es ventajosa, ya que evita las etapas de intercambio iónico que normalmente se necesitan para lograr una composición catalítica de bajo contenido de metal alcalino. Además, el procedimiento proporciona un procedimiento de ahorro de tiempo y costes para la preparación de materiales zeolíticos que tienen una estructura de armazón de CHA y evita la complejidad adicional de las etapas de intercambio iónico. Los etapas de intercambio iónico pueden conducir a la inestabilidad en los materiales zeolíticos a través de procedimientos tales como la desaluminación. Los cristales más grandes formados mediante el procedimiento de la invención podrían ofrecer una estabilidad mejorada.

Breve descripción de las figuras

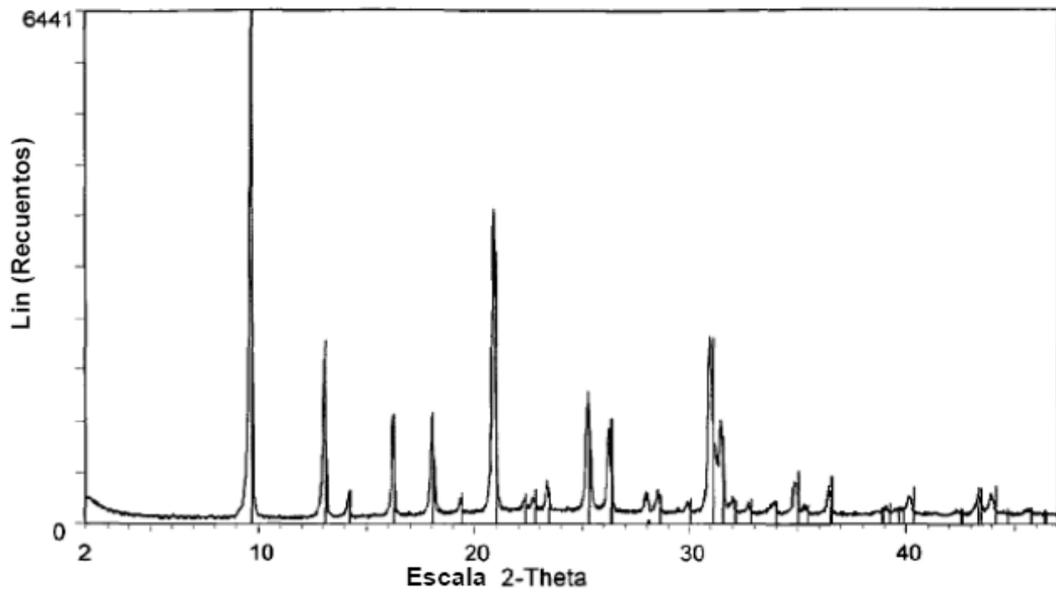
- La Fig. 1 muestra el patrón de XRD del material zeolítico calcinado que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo 1. Los patrones de difracción de rayos X en polvo se registraron en un Siemens D-5000 con radiación monocromática de Cu K alfa-1, un soporte de muestra capilar que se usa para evitar la orientación preferida. 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 °. La indexación del patrón de polvo se realizó usando Treor90, implementado en rayos X en polvo (Treor90 es un programa de dominio público al que se puede acceder libremente a través de la URL <http://www.ch.iucr.org/sincristop/logiciel/>). En la figura, el ángulo 2 theta en ° se muestra a lo largo del eje de abscisas y las intensidades (LC = recuentos de líneas) se representan a lo largo del eje de ordenadas.
- La Fig. 2 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo 1, determinado por SEM (Fig. con electrones secundarios a 5 kV, escala: 1000:1).
- La Fig. 3 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo 1, determinado por SEM (Fig. con electrones secundarios a 5 kV, escala: 5000:1).
- La Fig. 4 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo 1, determinado por SEM (Fig. con electrones secundarios a 5 kV, escala: 20000:1).
- La Fig. 5 muestra el resultado de un ensayo de SCR del material obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 aplicado sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con el Ejemplo 3 (SCR de recién preparado). Abreviatura "%" para la conversión de NO<sub>x</sub> y NH<sub>3</sub>. Abreviatura "ppm" para la producción de N<sub>2</sub>O. Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos
- ◆ NO<sub>x</sub> (conversión)
  - NH<sub>3</sub> (conversión)
  - ▲ N<sub>2</sub>O (producción).
- La Fig. 6 muestra el resultado de un ensayo de SCR del material obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 aplicado sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con el Ejemplo 2 (SCR de envejecido). Abreviatura "%" para la conversión de NO<sub>x</sub> y NH<sub>3</sub>. Abreviatura "ppm" para la producción de N<sub>2</sub>O. Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos
- ◆ NO<sub>x</sub> (conversión)
  - NH<sub>3</sub> (conversión)
  - ▲ N<sub>2</sub>O (producción).
- La Fig. 7 muestra el patrón de XRD del material zeolítico calcinado que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo 4. En cuanto al procedimiento de determinación del patrón de XRD, véase la Fig. 1.
- La Fig. 8 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo 4, determinado por SEM (Fig. con electrones secundarios a 5 kV, escala: 5000:1).
- La Fig. 9 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo comparativo 4, determinado por SEM (Fig. con electrones secundarios a 5 kV, escala: 20000:1).
- La Fig. 10 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo comparativo 4, determinado por SEM (Fig. con electrones secundarios a 5 kV, escala: 50000:1).
- La Fig. 11 muestra el patrón de XRD del material zeolítico calcinado que contiene Cu que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1. En cuanto al procedimiento de determinación del patrón de XRD, véase la Fig. 1.
- La Fig. 12 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1, determinado por SEM (Fig. con electrones secundarios a 5 kV, escala: 5000:1).
- La Fig. 13 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1, determinado por SEM (Fig. con electrones secundarios a 5 kV, escala: 20000:1).
- La Fig. 14 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1, determinado por SEM (Fig. con electrones secundarios a 5 kV, escala: 50000:1).

- 5 La Fig. 15 muestra el resultado de un ensayo de SCR del material obtenido de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2 aplicado sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con El ejemplo comparativo 3 (SCR de recién preparado). Abreviatura "%" para la conversión de  $\text{NO}_x$  y  $\text{NH}_3$ . Abreviatura "ppm" para la producción de  $\text{N}_2\text{O}$ . Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos:
- ◆  $\text{NO}_x$  (conversión)
  - $\text{NH}_3$  (conversión)
  - ▲  $\text{N}_2\text{O}$  (producción).
- 10 La Fig. 16 muestra el resultado de un ensayo de SCR del material obtenido de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2 aplicado sobre un núcleo de cerámica celular de acuerdo con el ejemplo comparativo 3 (SCR de envejecido). Abreviatura "%" para la conversión de  $\text{NO}_x$  y  $\text{NH}_3$ . Abreviatura "ppm" para la producción de  $\text{N}_2\text{O}$ . Los símbolos de las curvas representan los siguientes compuestos químicos:
- ◆  $\text{NO}_x$  (conversión)
  - $\text{NH}_3$  (conversión)
  - ▲  $\text{N}_2\text{O}$  (producción).
- 15 La Fig. 17 muestra el patrón de XRD del material zeolítico calcinado que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo comparativo 4. En cuanto al procedimiento de determinación del patrón de XRD, véase la Fig. 1.
- 20 La Fig. 18 muestra cristalitas del material zeolítico calcinado que tiene el tipo de armazón de CHA de acuerdo con el Ejemplo comparativo 4, determinado por SEM (Fig. con electrones secundarios a 5 kV, escala: 50000:1).

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de zeolitas que tienen estructura de armazón de CHA y una composición que comprende la relación molar  $(n \text{ SiO}_2):X_2\text{O}_3$ , en la que X es un elemento trivalente, y en la que n es al menos 10, comprendiendo el procedimiento:
- 5 (i) la preparación de una solución acuosa que contiene al menos una fuente de  $X_2\text{O}_3$ , en la que X se selecciona entre Al, B, Ga y una mezcla de dos o más, y al menos una fuente de  $\text{SiO}_2$ , al menos un agente orgánico de dirección de estructuras (SDA) distinto del hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), que actúa como molde para la estructura de CHA, e hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), en la que el SDA o las mezclas del mismo se emplean en cantidades tales que la solución acuosa de (i) muestra una relación molar SDA:TMAOH de 0,01 a 5;
- 10 (ii) la cristalización hidrotérmica de la solución acuosa de acuerdo con (i);
- en el que la solución acuosa de (i) contiene cobre en una cantidad inferior a  $0,005 \text{ Cu}:(n \text{ SiO}_2) + X_2\text{O}_3$ , en la que n es al menos 10,
- en el que la solución acuosa sometida a cristalización hidrotérmica de acuerdo con (ii) está exenta de metales alcalinos y/o alcalinotérreos.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que X es Al.
3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el agente de dirección de estructuras es el compuesto 1-adamantiltrimetilamonio o una mezcla de compuesto 1-adamantiltrimetilamonio y un compuesto de benciltrimetilamonio.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el pH de la solución acuosa obtenida en (i) está en el intervalo de 10 a 14.
- 20 5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la relación SDA:TMAOH está en el intervalo de 0,7 a 3.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que al menos una fuente de  $\text{SiO}_2$  y la al menos una fuente de  $X_2\text{O}_3$  se emplean en cantidades tales que la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) presenta una relación molar del agua con respecto a la suma de  $(n X_2\text{O}_3)$  y  $\text{SiO}_2$  con respecto al agente de dirección de estructuras (SDA), opcionalmente, la suma de los SDA y con respecto al TMAOH
- 25  $(q \text{ H}_2\text{O}):[(n \text{ SiO}_2) + X_2\text{O}_3]:(s \text{ SDA}):(t \text{ TMAOH}),$
- en la que q es al menos 10, n es de 10 a 1.000, s es de 0,025 a 0,1 y t es de 0,03 a 0,1.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación OH/Si en la solución acuosa obtenida de acuerdo con (i) es de 0,1 a 0,5.
- 30 8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además
- (iii) separar el material zeolítico de la suspensión obtenida de acuerdo con (ii);
- (iv) secar el material zeolítico, separado de acuerdo con (iii), a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C;
- (v) calcinar el material zeolítico, secado de acuerdo con (iv), a una temperatura en el intervalo de 300 a 750 °C.
- 35 9. Un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de CHA que se puede obtener mediante un procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

Figura 1



Archivo: C7722.raw – Paso: 0,020 ° - Tiempo de paso: 2 s - Ánodo: Cu  
00-052-0784(\*) – Óxido de silicio – Estructura de carbasita de SiO<sub>2</sub> – Ejes H Rombo.

Figura 2

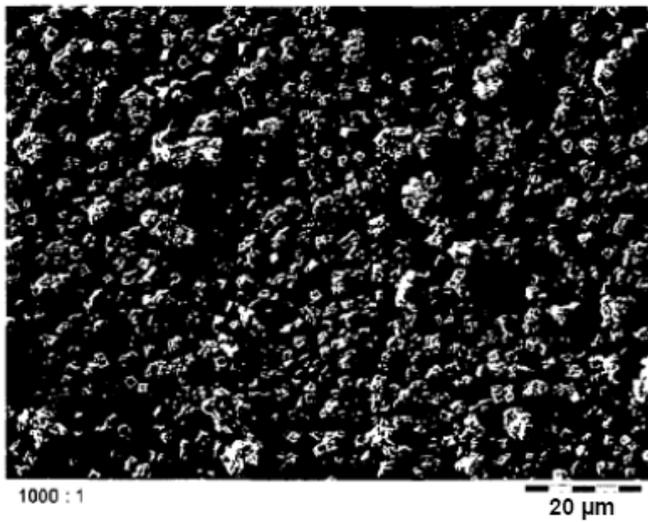


Figura 3

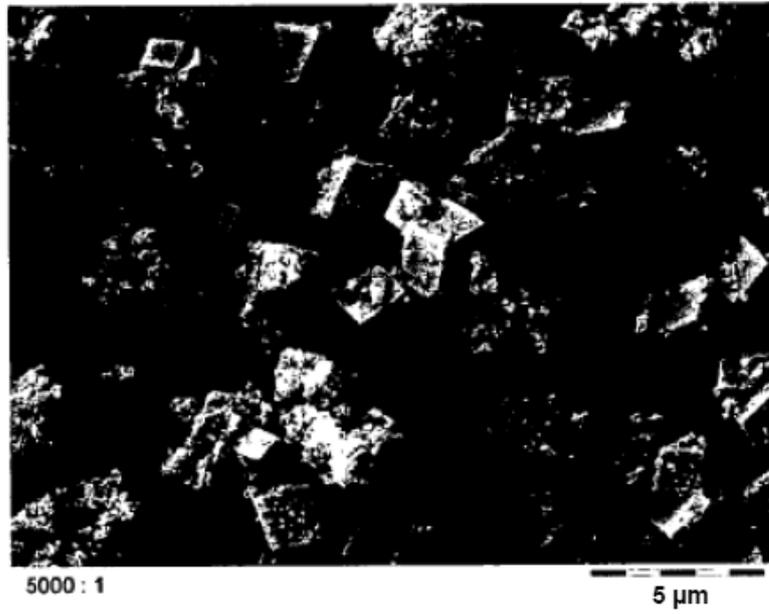


Figura 4



Figura 5

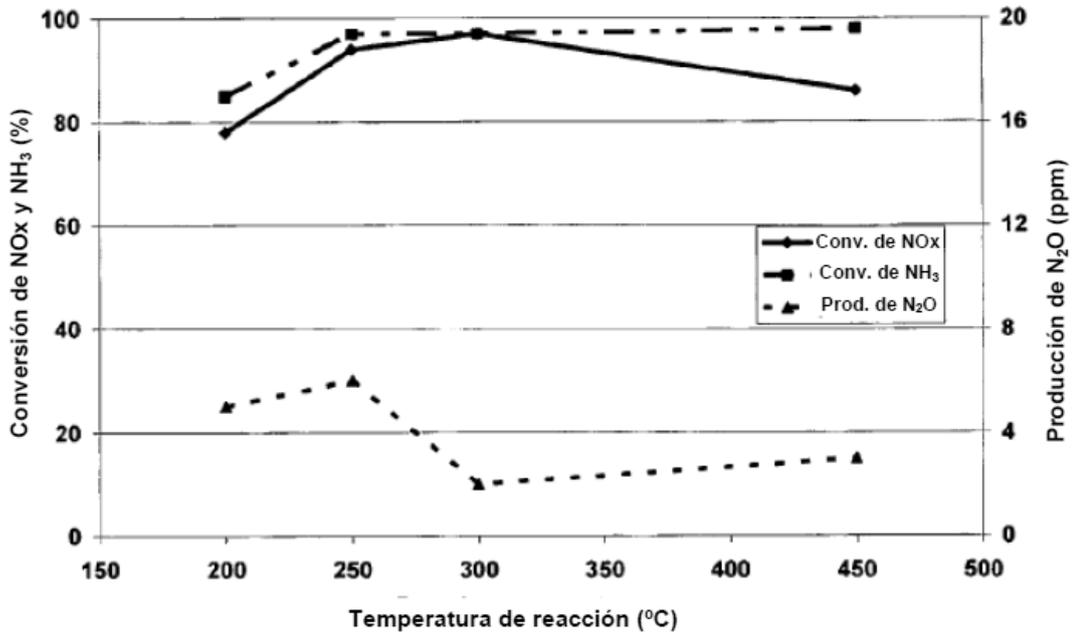


Figura 6

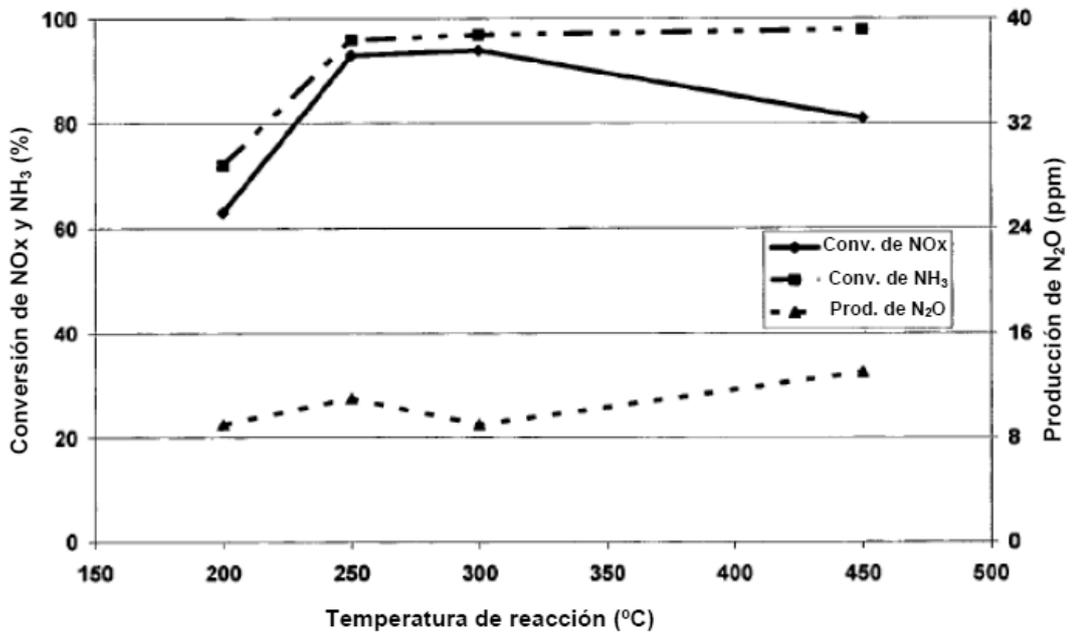
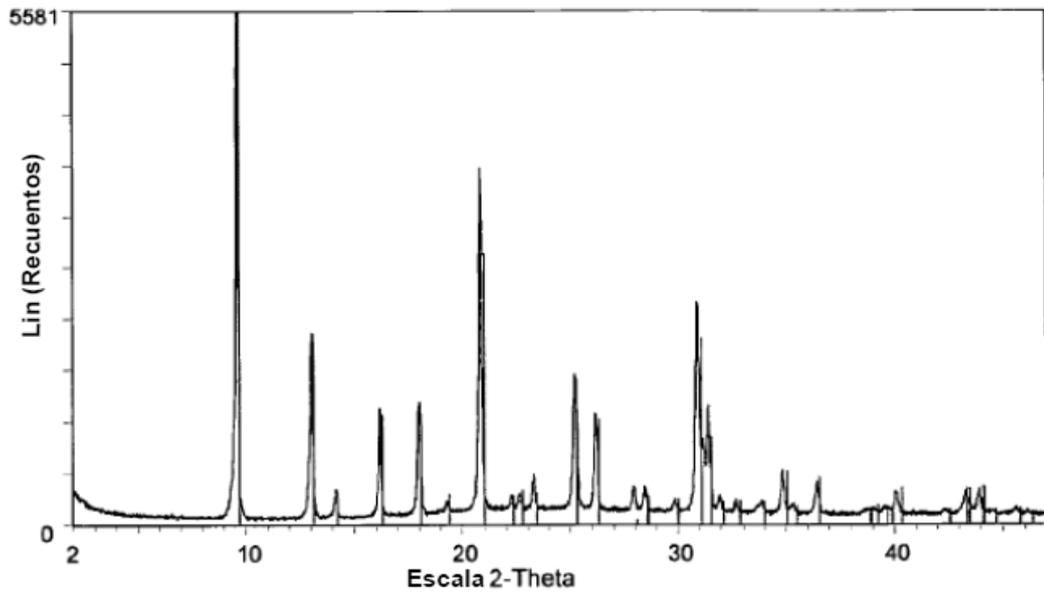


Figura 7



Archivo: C7855.raw – Paso: 0,020 ° - Tiempo de paso: 2 s - Ánodo: Cu  
00-052-0784(\*) – Óxido de silicio – Estructura de carbasita de SiO<sub>2</sub> – Ejes H Rombo.

Figura 8

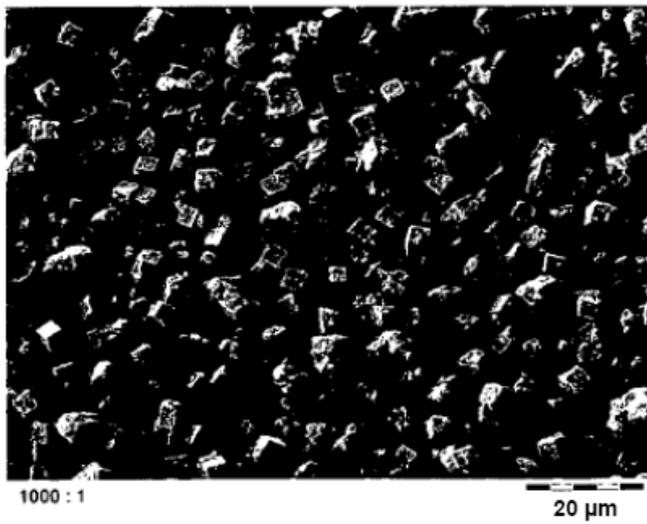


Figura 9

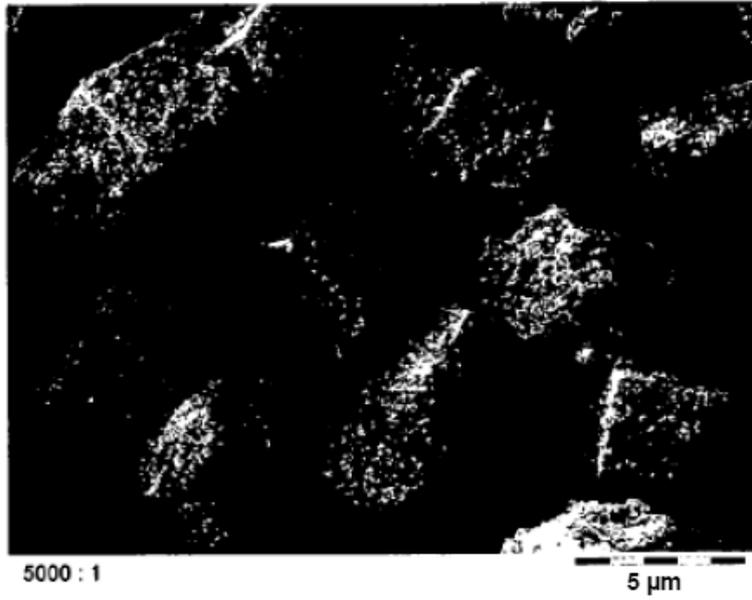


Figura 10

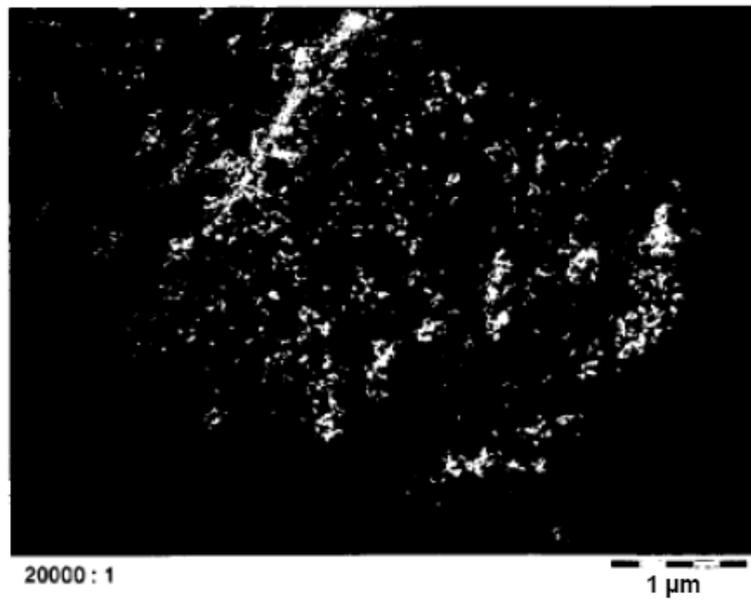
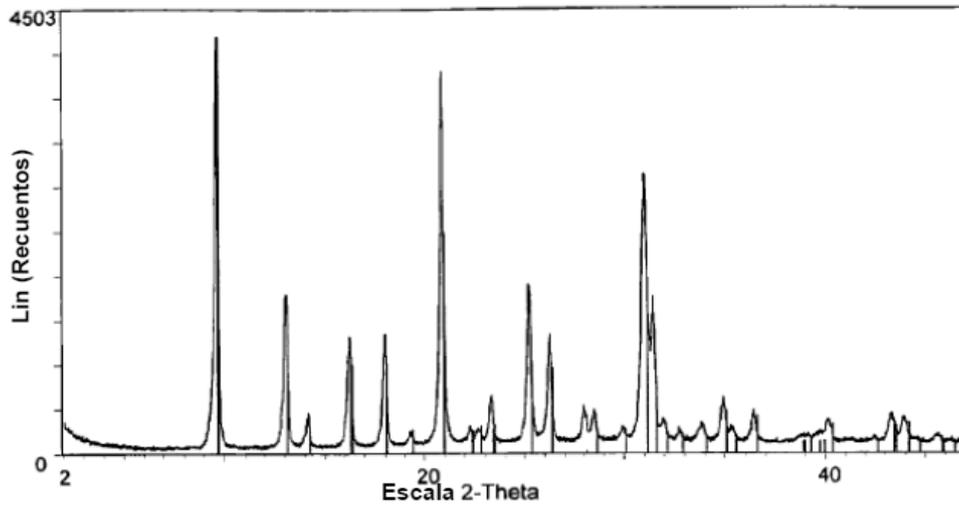


Figura 11



Archivo: C6882.raw – Paso: 0,020 ° - Tiempo de paso: 2 s - Temp.: 25 °C (ambiente) – BD0027 00-052-0784(\*) – Chabasita de óxido de silicio – SiO<sub>2</sub> – Ejes H Rombo.

Figura 12

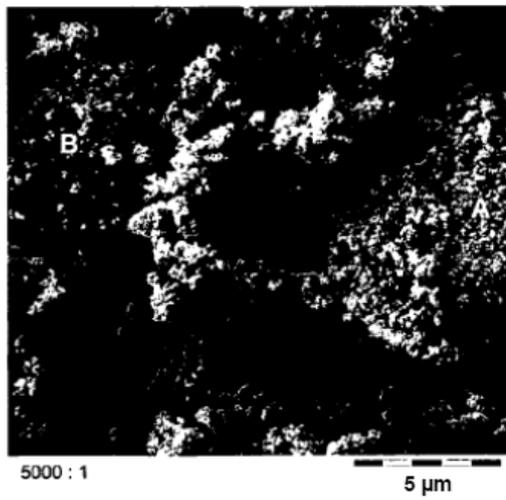


Figura 13

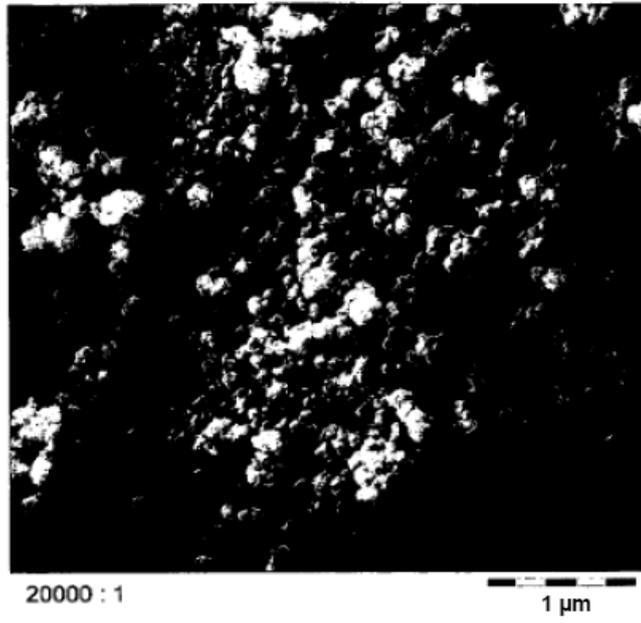


Figura 14

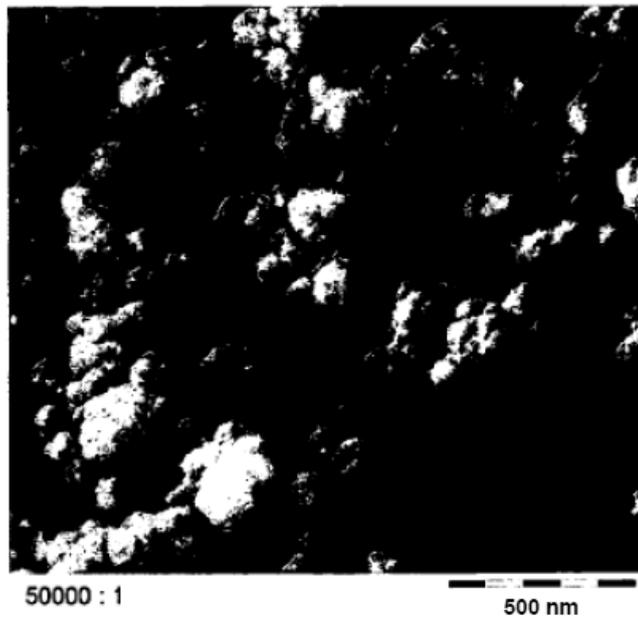


Figura 15

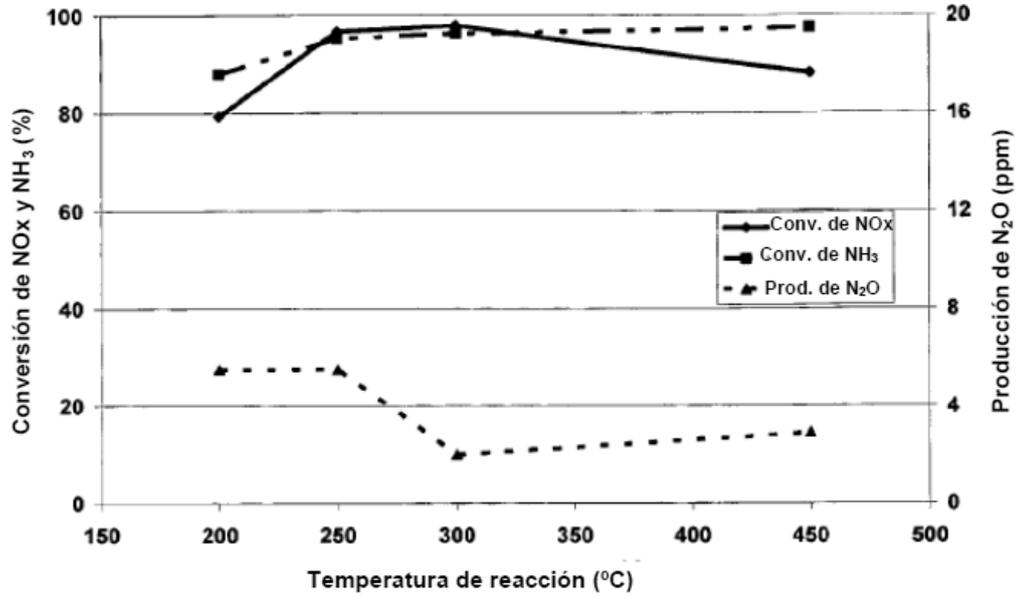


Figura 16

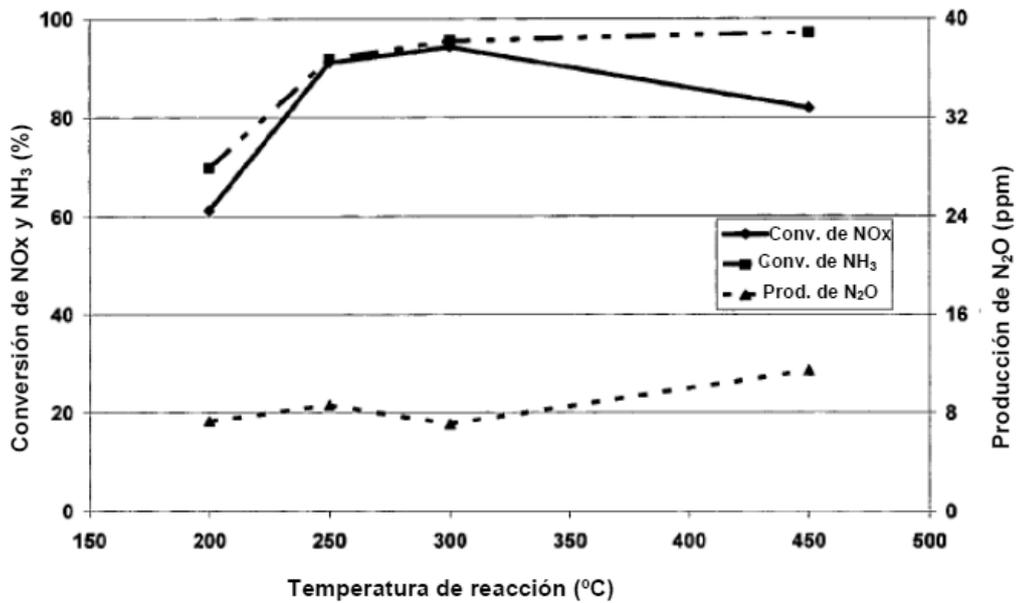
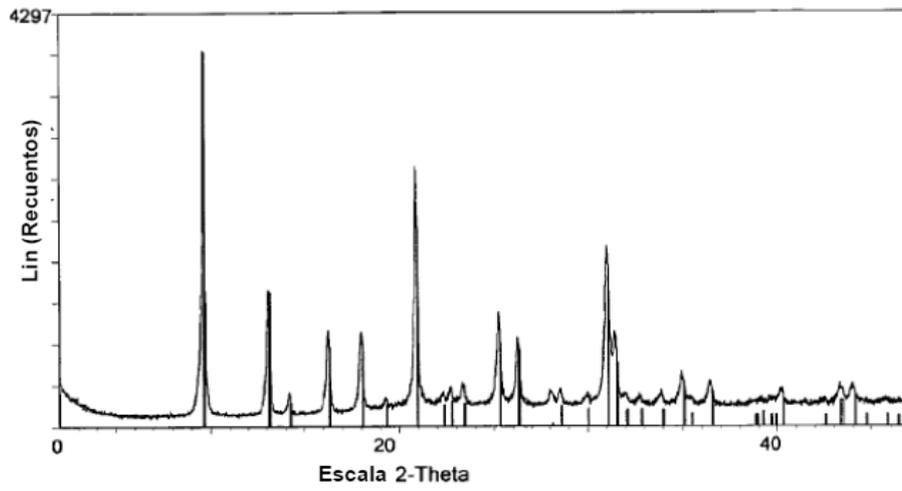


Figura 17



Archivo: C7954.raw – Paso: 0,020 ° - Tiempo de paso: 2 s - Temp.: 25 °C (ambiente) – Chabasita de Na calc. BD 109  
00-052-0784(\*) – Chabasita de óxido de silicio – SiO<sub>2</sub> – Ejes H Rombo.

Figura 18

