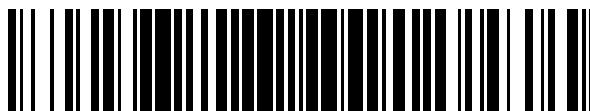


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 991**

51 Int. Cl.:

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/40 (2006.01)

B01J 23/50 (2006.01)

F01N 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07842879 .4**

96 Fecha de presentación: **20.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2069053**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.06.2009**

54 Título: **Catalizadores para reducir NOx en una corriente de gas de escape y métodos de preparación**

30 Prioridad:

20.09.2006 US 826267 P
19.09.2007 US 857896

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

03.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

03.12.2012

73 Titular/es:

BASF CORPORATION (100.0%)
100 Campus Drive
Florham Park, NJ 07932, US

72 Inventor/es:

KOERMER, GERALD STEPHEN;
MOINI, AHMAD;
FURBECK, HOWARD y
CASTELLANO, CHRISTOPHER R.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 391 991 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

Catalizadores para reducir NO_x en una corriente de gas de escape y métodos de preparación

CAMPO TÉCNICO

5 Esta invención trata generalmente de sistemas de tratamiento de emisiones de escape y de catalizadores para motores de combustión interna y de métodos para su fabricación y uso con motores de mezcla pobre, incluyendo motores diésel y motores de gasolina de mezcla pobre.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

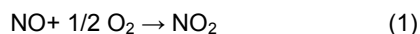
10 El funcionamiento de motores de mezcla pobre, p. ej., motores diésel y motores de gasolina de mezcla pobre, proporciona al usuario una excelente economía de combustible, y tienen emisiones muy bajas de hidrocarburos en fase gaseosa y monóxido de carbono debido a su funcionamiento con altas relaciones de aire/combustible bajo condiciones pobres en combustible. Los motores diésel, en particular, también ofrecen ventajas significativas sobre los motores de gasolina en cuanto a su durabilidad y su capacidad para generar un alto momento de torsión a baja velocidad. Sin embargo, el escape de motores de gasolina de mezcla pobre se caracteriza por emisiones de NO_x relativamente altas en comparación con motores de gasolina convencionales que funcionan en o cerca de las

15 condiciones estequiométricas de aire/combustible. Es difícil alcanzar una disminución eficaz de NO_x a partir de motores de mezcla pobre debido a que los altos grados de conversión de NO_x requieren típicamente condiciones ricas en reductor. La conversión del componente de NO_x de corrientes de escape en componentes inocuos generalmente requiere estrategias de disminución de NO_x especializadas para el funcionamiento bajo condiciones de mezcla pobre.

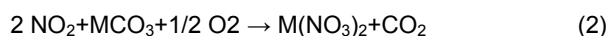
20 La reducción eficaz de óxidos de nitrógeno (NO_x = NO + NO₂) del escape de motores diésel y de gasolina de mezcla pobre es importante para cumplir los futuros patrones de emisión y mejorar la economía de combustible del vehículo. La reducción de emisiones de NO_x de una corriente de alimentación de escape que contiene oxígeno en exceso para cumplir diversos requisitos reguladores es un reto para los fabricantes de vehículos. Por ejemplo, se supone que el cumplimiento de las regulaciones Bin 5 en los Estados Unidos puede requerir un sistema de postratamiento capaz de una eficacia de conversión de NO_x de 70-90% en el ciclo del FTP (Federal Test Procedure) basado en los niveles de NO_x con el motor parado actualmente anticipados. Una de tales estrategias para la disminución de NO_x en la corriente de escape de motores de mezcla pobre usa catalizadores de almacenamiento/reducción de NO_x (NSR), que también se conocen en la técnica como "trampas de NO_x". Los catalizadores de NSR contienen materiales sorbentes de NO_x capaces de adsorber o "atrapar" óxidos de nitrógeno bajo condiciones pobres y

25 componentes de metales del grupo del platino para proveer al catalizador de funciones de oxidación y reducción. Durante el funcionamiento, el catalizador de NSR promueve una serie de etapas elementales que están representadas posteriormente en las Ecuaciones 1-5. En un ambiente oxidante, el NO se oxida en NO₂ (Ecuación 1), que es una etapa importante para el almacenamiento de NO_x. A bajas temperaturas, esta reacción es catalizada típicamente por el componente de metal del grupo del platino, p. ej., un componente de platino. El proceso de oxidación no se detiene aquí. Además, la oxidación de NO₂ en nitrato, con incorporación de un oxígeno atómico, también es una reacción catalizada (Ecuación 2). Hay poca formación de nitrato en ausencia del componente de metal del grupo del platino incluso cuando se usa NO₂ como la fuente de NO_x. El componente de metal del grupo del platino tiene las funciones dobles de oxidación y reducción. Para su papel de reducción, el componente de metal del grupo del platino cataliza en primer lugar la liberación de NO_x al introducir un reductor, p. ej., CO (monóxido de carbono) o HC (hidrocarburo) (Ecuación 3) al escape. Esta etapa puede recuperar algunos sitios de almacenamiento de NO_x pero no contribuye a una reducción de especies de NO_x. El NO_x liberado se reduce entonces adicionalmente hasta N₂ gaseoso en un ambiente rico (Ecuaciones 4 y 5). La liberación de NO_x puede inducirse por inyección de combustible incluso en un ambiente oxidante neto. Sin embargo, la reducción eficaz de NO_x liberado mediante CO requiere condiciones ricas. Un aumento de temperatura también puede activar la liberación de NO_x debido a que el nitrato metálico es menos estable a temperaturas superiores. La catálisis del atrapamiento de NO_x es una operación cíclica. Se cree que los compuestos metálicos sufren una conversión de carbonato/nitrato, como una ruta dominante, durante operaciones pobres/ricas.

Oxidación de NO en NO₂



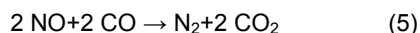
50 Almacenamiento de NO_x como Nitrato



Liberación de NO_x



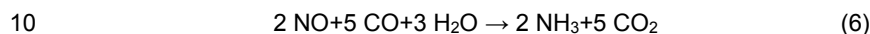
Reducción de NO_x en N₂



En las Ecuaciones 2 y 3, M representa un catión metálico divalente. M también puede ser un compuesto metálico monovalente o trivalente, en cuyo caso las ecuaciones necesitan ser reequilibradas.

- 5 Aunque la reducción de NO y NO₂ en N₂ se produce en presencia del catalizador de NSR durante el período rico, se ha observado que también puede formarse amoníaco (NH₃) como un subproducto de una regeneración pulsátil rica del catalizador de NSR. Por ejemplo, la reducción de NO con CO y H₂O se muestra posteriormente en la ecuación (6).

Reducción de NO en NH₃



Esta propiedad del catalizador de NSR obliga a que el NH₃, que es por sí mismo un componente nocivo, también deba convertirse ahora en una especie inocua antes de que el escape se ponga en comunicación con la atmósfera.

- 15 Una estrategia alternativa para la disminución de NO_x bajo el desarrollo de aplicaciones móviles (incluyendo tratar el escape de motores de mezcla pobre) usa la tecnología de catalizadores de reducción catalítica selectiva (SCR). La estrategia ha resultado eficaz cuando se aplica a fuentes estacionarias, p. ej., tratamiento de gases de combustión. En esta estrategia, el NO_x se reduce con un reductor, p. ej., NH₃, en nitrógeno (N₂) sobre un catalizador de SCR que típicamente está compuesto por metales de base. Esta tecnología es capaz de una reducción de NO_x mayor de 90%, así, representa uno de los mejores enfoques para alcanzar objetivos de reducción de NO_x ambiciosos.

- 20 El amoníaco es uno de los reductores más eficaces para NO_x en una condición pobre usando tecnologías de SCR. Uno de los enfoques que se investiga para disminuir NO_x en motores diésel (principalmente vehículos diésel pesados) utiliza urea como un reductor. La urea, que durante la hidrólisis produce amoníaco, se inyecta en el escape frente a un catalizador de SCR en el intervalo de temperatura 200-600°C. Una de las principales desventajas de esta tecnología es la necesidad de un gran tanque adicional para alojar la urea a bordo del vehículo. Otro problema significativo es el compromiso de los conductores de estos vehículos de reponer los tanques con urea cuando sea necesario, y el requisito de una infraestructura para suministrar urea a los conductores. Por lo tanto, son deseables fuentes menos problemáticas y alternativas para suministrar el reductor NH₃ para el tratamiento de SCR de gases de escape.

- 30 Se conocen en la técnica sistemas de tratamiento de emisiones que utilizan la reducción catalítica de NO_x en el escape para generar NH₃, en lugar de un tanque de NH₃ o un precursor de NH₃ externo. En otras palabras, una porción del componente de NO_x del escape se usa como un precursor de NH₃ en tales sistemas. Por ejemplo, la Pat. de EE. UU. n° 6.176.079 divulga un método para tratar un gas de escape procedente de un sistema de combustión que se hace funcionar alternativamente en condiciones pobres y ricas. En el método, se almacenan intermedicamente óxidos de nitrógeno durante la operación pobre, y se liberan durante la operación rica para formar NH₃ que se almacena. El NH₃ almacenado puede liberarse, y de ese modo reducir los óxidos de nitrógeno durante una operación pobre posterior.

- 40 La reducción catalítica selectiva de NO_x usando hidrocarburos (HC-SCR) se ha estudiado extensamente como un método alternativo potencial para la retirada de NO_x bajo condiciones ricas en oxígeno. Los catalizadores de zeolita metálica de base intercambiada iónicamente (p. ej., Cu-ZSM5) típicamente no han sido suficientemente activos bajo condiciones típicas de funcionamiento de vehículos, y son susceptibles de degradación por exposición a dióxido de azufre y agua. Los catalizadores que emplean metales del grupo del platino (p. ej., Pt/Al₂O₃) funcionan eficazmente a lo largo de un margen de temperaturas estrecho y son muy selectivos hacia la producción de N₂O.

- 45 Los dispositivos catalíticos que usan plata soportada en alúmina (Ag/Al₂O₃) han recibido atención debido a su capacidad para reducir selectivamente NO_x bajo condiciones de escape pobres con una gran variedad de especies de hidrocarburo. El uso de hidrocarburos y alcoholes, aldehídos y compuestos orgánicos funcionalizados sobre Ag/Al₂O₃ permite la reducción de NO_x a temperaturas inferiores. Además de las moléculas listadas anteriormente, también podría usarse gasóleo como un reductor. El gasóleo no requiere depósitos adicionales para vehículos con motores diésel. El gasóleo puede suministrarse al sistema de emisiones cambiando el manejo del motor o suministrando un inyector adicional de gasóleo al tren de emisión.

- 50 US 6.153.162 divulga un método para preparar un catalizador que comprende calcinar boehmita antes de su impregnación con una solución acuosa de nitrato de plata.

EP 0 667 182 A2 se refiere a un método para preparar un depurador de gases de escape que comprende revestir un óxido inorgánico con un componente de plata.

A pesar de estas varias alternativas, no hay un catalizador de SCR con hidrocarburos práctico disponible comercialmente. Por lo tanto, hay una necesidad de un catalizador eficaz para reducir selectivamente NO_x en una

corriente de gas de escape para vehículos y otras aplicaciones de motores de combustión interna de mezcla pobre y de un método comercialmente viable para producir tales catalizadores.

SUMARIO DE LA INVENCION

5 Según una realización de la invención, se proporciona un catalizador para reducir las emisiones NO_x de una corriente de gases de escape de un motor de mezcla pobre, que comprende plata soportada sobre alúmina hidroxilada superficialmente.

10 Según una o más realizaciones, plata iónica se impregna sobre la superficie de la alúmina hidroxilada y la plata resultante se dispersa bien sobre la superficie de la alúmina. Por "bien dispersada" se entiende que la plata no está muy aglomerada y está extendida sobre la superficie de la alúmina en pequeñas entidades. Según la invención, la plata tiene un diámetro menor de o igual a aproximadamente 20 nm. En ciertas realizaciones, la plata tiene menos de aproximadamente 10 nm de diámetro, en otras realizaciones, la plata tiene menos de aproximadamente 5 nm de diámetro, y en otras realizaciones más, la plata tiene menos de aproximadamente 2 nm de diámetro. En una realización específica, la plata tiene menos de aproximadamente 1 nm de diámetro. En una o más realizaciones, el catalizador está sustancialmente libre de plata metálica y/o aluminato de plata.

15 Otro aspecto de la invención trata de un sistema de tratamiento de emisiones para una corriente de escape que comprende un catalizador según las realizaciones descritas anteriormente. El sistema de tratamiento de emisiones, según una realización, puede comprender además un controlador para rebajar periódicamente la relación aire/combustible en la corriente de escape aguas arriba del catalizador. En otras realizaciones, el controlador comprende un inyector que dosifica periódicamente un agente reductor seleccionado de al menos uno de un combustible hidrocarbonado, monóxido de carbono e hidrógeno en la corriente de escape aguas arriba del catalizador para formar una corriente gaseosa rica.

20 El catalizador se puede disponer sobre un sustrato de nido de abeja cerámico o metálico de flujo pasante. El sistema de tratamiento de emisiones puede incluir además dos o más catalizadores dispuestos sobre dos o más sustratos de nido de abeja cerámicos o metálicos de flujo pasante. En una o más realizaciones, el sistema de tratamiento de emisiones puede comprender además un componente seleccionado de un catalizador de oxidación para motores diésel, un filtro para hollín catalizado, un filtro para hollín, una trampa para NO_x, un catalizador de oxidación parcial de hidrocarburos, una trampa para azufre, un catalizador de metal precioso dispuesto sobre un sustrato, una trampa para fósforo y combinaciones de uno o más de los mismos.

30 Según una o más realizaciones del sistema de tratamiento de emisiones, el catalizador se dispone sobre un filtro para hollín y funciona como un catalizador de SCR con hidrocarburos. En una o más realizaciones, el filtro para hollín es un filtro de flujo de pared. Según una realización, el filtro para hollín es un filtro de flujo de pared que comprende un extremo de entrada, un extremo de salida y paredes internas que se extienden desde el extremo de entrada hasta el extremo de salida y que definen una pluralidad de pasajes que comprenden lados acanalados de entrada y lados acanalados de salida con canales alternos que comprenden canales de entrada que tienen entradas abiertas y salidas cerradas y canales de salida que tienen salidas abiertas y entradas cerradas, donde el catalizador está dispuesto sobre el lado acanalado de salida. Como una variante de esta realización, el sistema puede incluir además un catalizador de NSR que se extiende desde el extremo de entrada a lo largo de al menos parte de la distancia desde la entrada abierta hasta la salida cerrada, y el catalizador de SCR se extiende desde el extremo de salida a lo largo de al menos parte de la distancia desde la salida abierta hasta la salida cerrada. Según una realización, hay un catalizador de oxidación de entrada dispuesto como una capa sobre parte del catalizador de NSR y se extiende desde el extremo de entrada a lo largo de al menos parte de la distancia desde la entrada abierta hasta la salida cerrada, y/o hay un catalizador de oxidación de salida como una capa sobre parte del catalizador de SCR y se extiende desde el extremo de salida a lo largo de al menos parte de la distancia desde la salida abierta hasta la salida cerrada.

45 Otro aspecto de la invención trata de un método para preparar un catalizador que comprende proporcionar un soporte que comprende alúmina hidroxilada superficialmente; impregnar el soporte con un compuesto de plata; secar el soporte impregnado; y calcinar el soporte impregnado. El método puede incluir además someter el material resultante a tratamiento hidrotérmico.

50 Según una realización, la calcinación se realiza a una temperatura de aproximadamente 540°C. En otra realización, el tratamiento hidrotérmico se realiza en vapor de agua aproximadamente al 10% en aire. La calcinación puede realizarse durante aproximadamente 1 a 48 horas. El tratamiento hidrotérmico puede llevarse a cabo a temperaturas que varían de aproximadamente 400°C a 700°C, preferiblemente a aproximadamente 650°C, durante de aproximadamente 1 a 48 horas. Este tratamiento se lleva a cabo generalmente en una corriente de aire que contiene 10% de vapor de agua durante al menos aproximadamente 1, típicamente aproximadamente 16 horas. Según una realización de la invención, la plata se impregna en una cantidad de entre aproximadamente 2% y 4% en peso basado en el óxido. La impregnación se puede realizar mediante un procedimiento de humedad incipiente.

Estos y otros aspectos de la invención se harán evidentes para los expertos en la técnica al leer y entender la siguiente descripción detallada de las realizaciones.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La invención puede adoptar forma física en ciertas partes y agrupación de partes, cuyas realizaciones se describen con detalle y se ilustran en los dibujos adjuntos que forma parte de la misma, y donde:

5 la Fig. 1 es una gráfica que muestra el comportamiento de muestras que contienen 2%, 3%, 4%, 5% y 6% de plata como Ag_2O sobre soportes de alúmina, preparadas según una realización de la presente invención;

la Fig. 2 es una microfotografía de microscopio electrónico de transmisión de una muestra preparada según una realización de la presente invención; y

la Fig. 3 es una microfotografía de microscopio electrónico de transmisión de una muestra preparada según una realización de la presente invención.

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES DE LA INVENCION

Antes de describir varias realizaciones ejemplares de la invención, ha de entenderse que la invención no se limita a los detalles de construcción o las etapas de procedimiento indicados en la siguiente descripción. La invención es capaz de otras realizaciones y de ser puesta en práctica de diversos modos dentro del alcance de las reivindicaciones.

15 Un catalizador de plata-alúmina ejemplar comprende aproximadamente 3 a 4 por ciento en peso (% en peso) de plata sobre una base de Ag_2O soportada sobre alúmina. En una realización, el catalizador se prepara depositando plata iónica sobre alúmina altamente hidroxilada. Los catalizadores probados en los Ejemplos posteriores se soportaron sobre un sustrato monolítico de cordierita de 400 celdillas por $6,452 \text{ cm}^2$ (1 pulgada^2).

20 Así, según una o más realizaciones; se proporciona un catalizador para reducir emisiones de NO_x de una corriente de gas de escape de un motor de mezcla pobre, que comprende plata soportada sobre alúmina que se prepara impregnando plata iónica sobre un soporte de alúmina hidroxilada superficialmente. Según se usa en la presente memoria, el término "hidroxilado" significa que la superficie de la alúmina tiene una alta concentración de grupos hidroxilo superficiales en la alúmina según se obtiene, por ejemplo boehmita, pseudoboehmita o boehmita gelatinosa, diásporo, nordstrandita, bayerita, gibbsita, alúmina que tiene grupos hidroxilo añadidos a la superficie, y sus mezclas. La pseudoboehmita y la boehmita gelatinosa se clasifican generalmente como materiales no cristalinos o gelatinosos, mientras que el diásporo, la nordstrandita, la bayerita, la gibbsita y la boehmita se clasifican generalmente como cristalinos. Según una o más realizaciones de la invención, la alúmina hidroxilada se representa mediante la fórmula $\text{Al}(\text{OH})_x\text{O}_y$ donde $x = 3-2y$ e $y = 0$ a 1 o sus fracciones. En su preparación, tales alúminas no se someten a calcinación a alta temperatura, que podría eliminar muchos o la mayoría de los grupos hidroxilo superficiales.

30 Según realizaciones de la presente invención, alúminas hidroxiladas sustancialmente no cristalinas en forma de partículas laminares planas, en oposición a partículas aciculares, son útiles para preparar catalizadores. La conformación de la alúmina hidroxilada usada en una o más realizaciones de la presente invención está en la forma de una lámina plana y tiene una relación de dimensiones media de 3 a 100 y una relación de esbeltez de una superficie de la lámina plana de 0,3 a 1,0. La relación de dimensiones se expresa mediante una relación de "diámetro" a "grosor" de una partícula. El término "diámetro", según se usa en la presente memoria, significa un diámetro de un círculo que tiene un área igual a un área proyectada de la partícula, que se ha obtenido observando el hidrato de alúmina a través de un microscopio o un microscopio electrónico de transmisión. La relación de esbeltez significa una relación de un diámetro mínimo a un diámetro máximo de la superficie de la lámina plana cuando se observa del mismo modo que en la relación de dimensiones.

35 Alúminas hidroxiladas en partículas de conformación laminar plana que pueden usarse para producir los catalizadores según las realizaciones de la invención se conocen y están disponibles comercialmente. También se conocen procedimientos para producirlas. Procedimientos ejemplares para producir pseudoboehmita se describen, por ejemplo, en la Pat. de EE. UU. n° 5.880.196 y la Solicitud Internacional PCT n° WO 97/22476.

45 La pseudoboehmita tiene una estructura similar a la boehmita. Sin embargo, el patrón de difracción de rayos consiste en bandas muy difusas o halos. Los espaciamentos de las reflexiones anchas corresponden aproximadamente a los espaciamentos de las líneas principales del patrón de boehmita cristalina, pero la primera reflexión, en particular, muestra comúnmente desplazamientos apreciables hasta valores tan grandes como 0,66 a 0,67 nanómetros en comparación con la reflexión de 0,611 nanómetros para la línea 020 para la boehmita. Se ha sugerido que aunque la estructura se asemeja a la boehmita en ciertos aspectos, el orden sólo es de un intervalo muy corto. Generalmente, es aceptado por los expertos en la técnica que la pseudoboehmita es una fase distinta que es diferente de la boehmita. Véanse Encyclopedia of Chemical Technology, 5ª Ed., Vol. 2, Wiley Interscience, 2004, páginas 421-433, y "Oxides and Hydroxides of Aluminum", Artículo de Alcoa Technical n° 19, Revisado por Karl Wefers y Chanakya Misra, 1987, derechos de autor Aluminum Company of America.

55 Alternativamente, una alúmina calcinada podría tratarse de un modo para añadir grupos hidroxilo superficiales, por ejemplo, exponiendo la alúmina a vapor de agua durante un período de tiempo. En una o más realizaciones, la

alúmina usada para la impregnación de plata está sustancialmente libre de alúmina γ . El catalizador final después de la impregnación de plata, el secado, la calcinación y/o el tratamiento hidrotérmico puede comprender alúmina y u otras fases de alúmina de alta temperatura.

- 5 En una o más realizaciones, la plata sobre la alúmina hidroxilada está sustancialmente libre de plata metálica y/o aluminato de plata. Según se usa en la presente memoria, sustancialmente libre significa que hay menos de 0,1% en peso de plata metálica o aluminato de plata. Según se usa en la presente memoria, "plata metálica" significa plata en estado de oxidación cero, lo que significa que el átomo de plata no está cargado positivamente ni negativamente. El estado de oxidación cero es típicamente el estado de oxidación para agregados de átomos de plata o plata metálica no cargados en contraste con plata cargada positivamente, que se denomina "plata ionizada" o "plata iónica". Un
- 10 átomo de plata iónica tiene una carga positiva (+1) y se dice que tiene un estado de oxidación +1. Puesto que la plata elemental tiene un solo electrón en su capa de electrones más externa, Ag (I) o Ag^{+1} es con mucho el estado de oxidación más común para la plata iónica. Si el átomo de plata acepta un electrón de un material más electropositivo, entonces se cargaría negativamente y se dice que tiene un estado de oxidación -1, o alternativamente es un ion negativo o anión.
- 15 Según una o más realizaciones, la plata soportada tiene un tamaño de las partículas medio menor de aproximadamente 2 nm. En otras realizaciones, el tamaño de las partículas de la plata es menor de aproximadamente 1 nm.

Preparación de Composiciones Catalíticas

- 20 Un aspecto de la invención trata de métodos para preparar catalizadores y composiciones catalíticas. Así, una alúmina hidroxilada se impregna con plata iónica según se describe posteriormente.

- Según se apunta anteriormente, alúminas adecuadas incluyen boehmita o pseudoboehmita/alúmina gelatinosa con una superficie específica de al menos aproximadamente 20 m^2/g . Según una o más realizaciones, la alúmina hidroxilada está sustancialmente libre de alúmina γ . La alúmina hidroxilada se impregna con una forma iónica soluble en agua de plata tal como acetato de plata, nitrato de plata, etc., y a continuación se seca y se calcina la
- 25 alúmina impregnada con plata iónica a una temperatura suficientemente baja para fijar la plata y descomponer el anión (si es posible). Típicamente, para la sal de nitrato esto sería aproximadamente 450-550 grados centígrados para proporcionar una alúmina que sustancialmente no tenga partículas de plata mayores de aproximadamente 20 nm de diámetro. En ciertas realizaciones, el diámetro de la plata es menor de 10 nm, y en otras realizaciones, la plata tiene un diámetro de menos de aproximadamente 2 nm. En una o más realizaciones, el procesamiento se realiza de modo que la plata esté presente en forma sustancialmente iónica y sustancialmente no haya plata metálica presente según se determina mediante espectroscopía UV. En una o más realizaciones, sustancialmente no hay aluminato de plata presente. La ausencia de plata metálica y aluminato de plata también se confirmó mediante análisis de difracción de rayos X. Después de la etapa de calcinación, el catalizador se somete opcionalmente a un tratamiento hidrotérmico en vapor de agua al 10% en aire. El tratamiento hidrotérmico puede
- 30 llevarse a cabo a temperaturas que varían de aproximadamente 400 grados centígrados a 700 grados centígrados, preferiblemente a aproximadamente 650 grados centígrados, durante de 1 a 48 horas.

- La plata iónica está bien dispersada sobre la superficie de la alúmina. El análisis con microscopio electrónico de transmisión (TEM) de las muestras preparadas según realizaciones de la invención mostraba que la plata iónica tenía un tamaño de menos de 2 nm y por lo tanto la plata iónica estaba bien dispersada sobre la superficie de las
- 40 partículas de alúmina.

- También se puede desear modificar la alúmina hidroxilada antes de la impregnación con plata. Esto puede efectuarse utilizando una variedad de reactivos químicos y/o tratamientos de procesamiento tales como tratamientos térmicos o con vapor de agua para modificar las propiedades superficiales y/o las propiedades físicas de la alúmina. Esta modificación de las propiedades de la alúmina puede mejorar las propiedades de comportamiento del
- 45 catalizador para propiedades tales como actividad, estabilidad, dispersión de la plata, resistencia a la sinterización, resistencia al azufre y otros envenenamientos, etc. Sin embargo, el procesamiento debe realizarse de modo que la modificación química de la alúmina no afecte negativamente de forma sustancial a la interacción plata-alúmina.

- La deposición de la plata sobre la superficie de la alúmina puede alcanzarse mediante diversos métodos de impregnación, incluyendo impregnación con humedad incipiente y en húmedo. En el procedimiento de impregnación
- 50 en húmedo, una cantidad en exceso de solución se mezcla con el soporte, seguido por la evaporación del líquido en exceso. La deposición de plata también puede alcanzarse mediante otras técnicas de revestimiento tales como deposición química al vapor.

Sistemas de Tratamiento de Emisiones

- Los sistemas de tratamiento de emisiones según una o más realizaciones de la invención pueden incluir el catalizador de reducción de NO_x de plata sobre alúmina descrito anteriormente y varios otros componentes. Así, el catalizador de plata sobre alúmina puede estar contenido en múltiples monolitos o sustratos, conteniendo uno o más de los sustratos en parte o totalmente el catalizador de plata sobre alúmina. El catalizador de plata sobre alúmina puede ser parte de un sistema de SCR con hidrocarburos (HC SCR) en el que los hidrocarburos son suministrados

por controles del motor o el manejo del motor. Alternativamente, el catalizador de plata sobre alúmina puede ser parte de un sistema de HC SCR en el que los hidrocarburos son suministrados por un dispositivo de inyección separado. En otra realización, un sistema de HC SCR puede tener hidrógeno añadido al sistema de escape, por ejemplo usando un reactor de PO_x , un suministro de hidrógeno a bordo, o usando compuestos o complejos que liberan hidrógeno cuando se descomponen. Puede proporcionarse un sistema de HC SCR en el que 1% o más del reductor contiene una molécula que contiene carbono oxigenado tal como un aldehído, un alcohol o monóxido de carbono. Los catalizadores para NO_x descritos anteriormente pueden ser parte de un sistema que incluye uno o más componentes adicionales de un sistema de escape incluyendo, pero no limitados a, catalizadores de oxidación de motores diésel, filtros para hollín catalizados, filtros para hollín, trampas para NO_x , catalizadores de NSR, catalizadores de oxidación parcial de hidrocarburos, bombas de aire, dispositivos de calentamiento externo, catalizadores de metal precioso, trampas para azufre, trampas para fósforo, etc.

El sistema de tratamiento de emisiones puede incluir el catalizador de plata sobre alúmina descrito anteriormente para tratar NO_x . El catalizador de plata sobre alúmina se puede situar aguas abajo de un catalizador de NSR. El catalizador de plata sobre alúmina puede estar en la forma de partículas de catalizador autoportantes o como un monolito de nido de abeja formado por la composición catalítica de SCR. En una o más realizaciones, la composición catalítica de plata sobre alúmina se dispone como una revestimiento de inmersión o como una combinación de revestimientos de inmersión sobre un sustrato cerámico o metálico, preferiblemente un sustrato de nido de abeja de flujo pasante.

Según una o más realizaciones, cuando se depositan sobre los sustratos monolíticos de nido de abeja, tales composiciones catalíticas de plata sobre alúmina se depositan en una concentración de al menos $1 \text{ g}/16,39 \text{ cm}^3$ (1 pulgada³) para asegurar que se alcanza la reducción deseada de NO_x y para asegurar una durabilidad adecuada del catalizador durante un uso prolongado. En una realización, hay al menos $1,6 \text{ g}/16,39 \text{ cm}^3$ (1 pulgada³) de composición de SCR, y, en particular, hay al menos de $1,6$ a $5,0 \text{ g}/16,39 \text{ cm}^3$ (1 pulgada³) de la composición de SCR dispuesta sobre el monolito.

Sustratos

En una o más realizaciones, una o más composiciones catalíticas se disponen sobre un sustrato. El sustrato puede ser cualquiera de los materiales usados típicamente para preparar catalizadores, y preferiblemente comprenderá una estructura de nido de abeja cerámica o metálica. Puede emplearse cualquier sustrato adecuado, tal como un sustrato monolítico del tipo que tiene pasajes de flujo finos paralelos que se extienden a su través desde una entrada o una cara de salida del sustrato, de modo que los pasajes están abiertos al flujo de fluido a su través (denominados sustratos de nido de abeja de flujo pasante). Los pasajes, que son caminos esencialmente rectos desde su entrada para fluido hasta su salida para fluido, están definidos por paredes sobre las que el material catalítico está revestido como un revestimiento por inmersión de modo que los gases que fluyen a través de los pasajes entren en contacto con el material catalítico. Los pasajes de flujo del sustrato monolítico son canales de paredes delgadas, que pueden ser de cualquier conformación y tamaño de la sección transversal adecuados, tales como trapezoidal, rectangular, cuadrada, sinusoidal, hexagonal, ovalada, circular, etc. Tales estructuras pueden contener de aproximadamente 60 a aproximadamente 600 o más aberturas de entrada de gas (es decir, celdillas) por $6,452 \text{ cm}^2$ (1 pulgada²) de sección transversal.

El sustrato también puede ser un sustrato de filtro de flujo de pared, en el que los canales están bloqueados alternativamente, permitiendo que una corriente gaseosa entre en los canales desde una dirección (dirección de entrada), fluya a través de las paredes de los canales y salga de los canales desde la otra dirección (dirección de salida). La composición catalítica de NSR y/o de SCR puede revestirse sobre el filtro de flujo de pared. Si se utiliza tal sustrato, el sistema resultante será capaz de retirar materias en partículas junto con contaminantes gaseosos. El sustrato del filtro de flujo de pared puede estar hecho de materiales conocidos comúnmente en la técnica, tales como cordierita o carburo de silicio.

El sustrato cerámico puede estar hecho de cualquier material refractario adecuado, p. ej., cordierita, cordierita-alúmina, nitruro de silicio, circón-mullita, espodumeno, alúmina-sílice-magnesia, silicato de circón, silimanita, un silicato de magnesio, circón, petalita, alúmina, un aluminosilicato y similares.

Los sustratos útiles para los catalizadores de la presente invención también pueden ser de naturaleza metálica y estar compuestos por uno o más metales o aleaciones metálicas. Los sustratos metálicos pueden emplearse en diversas conformaciones tales como placa corrugada o forma monolítica. Soportes metálicos preferidos incluyen los metales y las aleaciones metálicas termorresistentes tales como titanio y acero inoxidable así como otras aleaciones en las que el hierro es un componente sustancial o principal. Tales aleaciones pueden contener uno o más de níquel, cromo y/o aluminio, y la cantidad total de estos metales puede comprender ventajosamente al menos 15% en peso de la aleación, p. ej., 10-25% en peso de cromo, 3-8% en peso de aluminio y hasta 20% en peso de níquel. Las aleaciones también pueden contener cantidades pequeñas o traza de uno o más de otros metales tales como manganeso, cobre, vanadio, titanio y similares. La superficie de los sustratos metálicos puede oxidarse a altas temperaturas, p. ej., 1000°C y superiores, para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones al formar una capa de óxido sobre las superficies de los sustratos. Tal oxidación inducida por altas temperaturas puede potenciar la adherencia del soporte de óxido metálico refractario y los componentes metálicos catalíticamente promotores al sustrato.

En realizaciones alternativas, una o más composiciones catalíticas se pueden depositar sobre un sustrato de espuma de celdillas abiertas. Tales sustratos son muy conocidos en la técnica, y típicamente están formados por materiales cerámicos o metálicos refractarios.

Preparación de Revestimientos por Inmersión

5 Las composiciones catalíticas de la presente invención se pueden preparar fácilmente mediante procedimientos muy conocidos en la técnica anterior. Un procedimiento representativo para preparar un revestimiento por inmersión de doble capa se indica posteriormente. Se entenderá que el procedimiento posterior se puede variar según diferentes realizaciones de la invención para preparar revestimientos por inmersión de una sola capa, al omitir la etapa de aplicar la segunda capa, o añadir una o más capas adicionales al revestimiento por inmersión de doble capa descrito posteriormente.

10 El material compuesto catalítico se puede preparar fácilmente en una o más capas sobre un sustrato de nido de abeja monolítico. Para un revestimiento por inmersión de doble capa, la capa inferior, partículas finamente divididas de un óxido metálico refractario de alta superficie específica tal como alúmina γ , se suspende en un vehículo apropiado, p. ej., agua. El sustrato se puede sumergir una o más veces en tal suspensión o la suspensión se puede revestir sobre el sustrato (p. ej., sustrato de nido de abeja de flujo pasante) de modo que se deposite sobre el sustrato la carga deseada del óxido metálico. Componentes tales como los metales de plata, metales preciosos o metales del grupo del platino, óxidos de metales de transición, estabilizantes, promotores y el componente sorbente de NO_x se pueden incorporar en la suspensión como una mezcla de compuestos o complejos solubles en agua o dispersables en agua. Posteriormente, el sustrato revestido típicamente se calcina mediante calentamiento, p. ej., a de 400 a 600°C durante de 1 a 3 horas.

15 En una o más realizaciones, la suspensión se muele para dar como resultado que sustancialmente todos los sólidos tengan tamaños de las partículas menores de 20 micrómetros, p. ej., 1-15 micrómetros, de diámetro medio. La molienda puede efectuarse en un molino de bolas u otro equipo similar, y el contenido de sólidos de la suspensión puede ser, p. ej., 20-60% en peso, preferiblemente 35-45% en peso.

25 Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención, pero, por supuesto, no deben considerarse de ningún modo limitativos de su alcance.

Ejemplos

Preparación de Catalizadores

30 Los catalizadores se prepararon mediante técnicas de impregnación de humedad incipiente estándar usando el siguiente procedimiento. Se preparó una solución 1M de nitrato de plata usando agua desionizada. La solución resultante se almacenó en una botella oscura alejada de fuentes de luz. El volumen de poros disponible de los diversos soportes se determinó valorando el soporte puro con agua mientras se mezclaban hasta que se alcanzaba humedad incipiente. Esto daba como resultado un volumen de líquido por gramo de soporte. Usando el nivel de Ag_2O buscado final y el volumen disponible por gramo de soporte, se calcula la cantidad de solución 1M de AgNO_3 necesaria. Se añade agua destilada a la solución de plata, si es necesario, de modo que el volumen total de líquido sea igual a la cantidad necesaria para impregnar la muestra de soporte hasta una humedad incipiente. Si la cantidad de solución de AgNO_3 necesaria supera el volumen de poros del soporte, entonces se realizan múltiples impregnaciones.

40 La solución de AgNO_3 apropiada se añade lentamente al soporte con mezcladura. Después de que se alcance humedad incipiente, el sólido resultante se seca a 90°C durante 16 h, a continuación se calcina a 540°C durante 2 horas. En cada uno de los ejemplos posteriores, el catalizador también se somete opcionalmente a una corriente fluyente de vapor de agua aproximadamente al 10% en aire, durante al menos aproximadamente 1 hora, típicamente aproximadamente 16 horas, a 650°C.

Evaluación de los Catalizadores

45 El comportamiento de los catalizadores se evaluó de dos modos. La primera opción implica usar un reactor catalítico microacanalado que contiene un lecho de aproximadamente 12,6 mm^3 de catalizador. El caudal (temperatura y presión estándar) de 15 centímetros cúbicos estándar por minuto de reaccionantes (a la concentración mostrada en la Tabla 1, posteriormente) más 0,75 centímetros cúbicos estándar por minuto de vapor de agua se hizo pasar sobre el lecho a diversas temperaturas (150, 175, 200, 225, 250, 300, 350, 400, 500°C) para determinar la reactividad del catalizador. La conversión de NO_x se determinó mediante $100 \times (\text{NO}_x \text{ alimentado} - \text{NO}_x \text{ de salida}) / (\text{NO}_x \text{ alimentado})$ usando un analizador espectral de masas.

Tabla 1

Especie	Concentración
NO _x	400 ppm
O ₂	10%
CO ₂	5%
HC (CI)	4000 ppm
Cl/N	10
CO	745 ppm
H ₂	245 ppm
He	resto
H ₂ O como % de flujo de aire	5%

5 El catalizador también se evaluó revistiendo por inmersión el polvo de catalizador sobre un monolito cilíndrico pequeño de cordierita (1,91 cm de diámetro x 2,54 cm de longitud) (3/4" x 1,0") de 400 celdillas/16,39 cm³ (1 pulgada³) revistiendo por baño el monolito en una suspensión acuosa del catalizador mediante técnicas estándar. La carga de catalizador final era típicamente 2,5-3,0 g/16,39 cm³ (1 pulgada³). Los catalizadores se comparan en los ejemplos posteriores con cargas similares y velocidades espaciales equivalentes.

10 El análisis del comportamiento de estas muestras se efectuó usando un reactor tubular de flujo. Una corriente de alimentación de gas de escape simulado se hizo pasar a través de una muestra del catalizador de Ag-Al sobre sustrato monolítico de cordierita de 400 celdillas por 6,452 cm² (1 pulgada²), usando gasóleo simulado. El sistema reactor estaba equipado con sensores apropiados, incluyendo un espectrómetro infrarrojo con transformación de Fourier para determinar los niveles de concentración de NO_x (y otras especies) que entran/salen del catalizador de SCR, y un caudalímetro para determinar el caudal de escape traducible a velocidad espacial (SV) del catalizador. La velocidad espacial representa un grado de alimentación de gas, en volumen, por unidad de volumen de catalizador, y tiene una unidad de hora a la inversa (h⁻¹). Las condiciones de laboratorio de referencia incluían los siguientes gases estándar en la corriente de alimentación de escape simulada: 10% de O₂, 5% de CO₂, 5% de H₂O, 750 partes por millón (en lo sucesivo 'ppm') de CO y 250 ppm de H₂. Se usó una mezcla de gasóleo simulada como el reductor de NO_x para todo el trabajo del reactor de laboratorio y consistía en una mezcla volumétrica de n-dodecano (67% en vol., alcano de cadena larga) y m-xileno (33% en vol., aromático).

20 En todos los ejemplos siguientes, después de la calcinación, los catalizadores se trataron en vapor de agua al 10% a 650°C durante 16 horas.

Ejemplo 1

Comparación de pseudoboehmita con boehmita

25 Se prepararon catalizadores usando soportes de alúmina de pseudoboehmita (Catapal® C 1, 270 m²/g, 0,41 cm³/g de volumen de poros, 6,1 nm de diámetro de los poros medio, producida por Sasol, Norteamérica) y boehmita (P200 (de Sasol), 100 m²/g, 0,47 cm³/g de volumen de poros, 17,9 nm de diámetro de los poros medio) disponibles comercialmente. El contenido de plata del catalizador acabado era 1% basado en Ag₂O. A 400°C, las conversiones relativas de NO_x eran 1,0 y 0,69. Así, la pseudoboehmita era aproximadamente 30% más activa que la boehmita.

30 Ejemplo 2

Se prepararon catalizadores usando una boehmita disponible comercialmente y una pseudoboehmita disponible comercialmente (HiPal 10 disponible de Engelhard Corporation, Iselin, NJ). El contenido de plata del catalizador acabado era 2% basado en Ag₂O. Las actividades relativas a 400°C se muestran en la Tabla 2 posteriormente.

Tabla 2

Soporte	Conversión Relativa
boehmita	1,0
Alúmina δ/θ	0,74
HiPal-10	0,81

Ejemplo 3

Efecto de la concentración de Ag

- 5 Se prepararon catalizadores de plata a partir de un soporte de pseudoboehmita a niveles de Ag₂O de 2, 3, 4, 5 y 6%. A continuación, estos materiales se revistieron por inmersión sobre un monolito de cordierita y se probaron en un reactor de laboratorio como el especificado anteriormente usando gasóleo simulado, 106 ppm de NO, 8% de O₂ y una relación C1:N de 8. La gráfica resultante de conversión frente a temperatura mostrada en la Fig. 1 indica que el mejor comportamiento se obtenía con 2% de catalizador.

10 Ejemplo 4

Análisis de Muestras con Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

- 15 Se obtuvieron imágenes de TEM a partir de cortes delgados de catalizadores de plata partiendo de un soporte de pseudoboehmita con 2% y 6% de plata como óxido de plata. Ambos catalizadores se trataron hidrotérmicamente. Se prepararon muestras como polvos secos dispersados (sin disolvente) sobre una rejilla fina de soporte de Cu revestida con carbono. Se recogieron datos con un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2011 que funcionaba a 200kV con un filamento LaB₆. Se usó una cámara Gatan 2K CCD para la obtención de imágenes digitales. La Fig. 2 presenta la muestra de 2% y la Fig. 3 presenta la muestra de 6%. En ambos casos, la plata está tan bien dispersada que no se observaban cristalitas de plata. No había partículas de plata presentes de más de 1-2 nm de diámetro.
- 20 La invención de ha descrito con referencia específica a las realizaciones y modificaciones de la misma descritas anteriormente. Pueden ocurrírseles a otros modificaciones y alteraciones adicionales al leer y entender la memoria descriptiva. Se pretenden incluir todas estas modificaciones y alteraciones con tal de que entren dentro del alcance de la invención según se define por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un catalizador para reducir emisiones de NO_x de una corriente de gas de escape de un motor de mezcla pobre que comprende plata dispersada sobre partículas de alúmina, teniendo la plata un diámetro de menos de 20 nm, preferiblemente de menos de 10 nm, donde el catalizador se prepara mediante impregnación de plata iónica sobre la superficie de una partícula de alúmina hidroxilada.
2. El catalizador según la reivindicación 1, donde el catalizador está libre de plata metálica.
3. El catalizador según la reivindicación 2, donde el catalizador está libre de aluminato de plata.
4. El catalizador según la reivindicación 1, en el que las partículas de alúmina tienen conformación de lámina y la plata tiene un diámetro menor de 2 nm.
- 10 5. El catalizador según la reivindicación 1, en el que la alúmina hidroxilada superficialmente se selecciona preferiblemente de boehmita, pseudoboehmita o boehmita gelatinosa, diásporo, nordstrandita, bayerita, gibbsita, alúmina que tiene grupos hidroxilo añadidos a la superficie, y sus mezclas.
6. El catalizador según la reivindicación 1, en el que la alúmina hidroxilada incluye pseudoboehmita, preferiblemente pseudoboehmita en forma de partículas laminares.
- 15 7. El catalizador según la reivindicación 1, en el que la carga de la plata sobre el catalizador está entre 2% y 4% en peso calculado como Ag₂O.
8. Un sistema de tratamiento de emisiones para una corriente de escape que comprende un catalizador según la reivindicación 1, en el que la carga de la plata sobre el catalizador está preferiblemente entre 2% y 4% en peso calculado como Ag₂O.
- 20 9. El sistema de tratamiento de emisiones según la reivindicación 8, en el que la carga de la plata sobre el catalizador está entre 2% y 4% en peso calculado como Ag₂O y en el que el catalizador está dispuesto sobre un sustrato de nido de abeja cerámico o metálico de flujo pasante.
10. El sistema de tratamiento de emisiones según la reivindicación 9, donde el sistema incluye un segundo catalizador dispuesto sobre un segundo sustrato de nido de abeja cerámico o metálico de flujo pasante, comprendiendo además opcionalmente el sistema de tratamiento de emisiones un componente seleccionado de un catalizador de oxidación para motores diésel, un filtro para hollín catalizado, un filtro para hollín, una trampa para NO_x, un catalizador de oxidación parcial de hidrocarburos, una trampa para azufre, un catalizador de metal precioso dispuesto sobre un sustrato, una trampa para fósforo, y combinaciones de uno o más de los mismos.
- 25 11. Un método para preparar un catalizador, que comprende:
- 30 proporcionar un soporte que comprende alúmina hidroxilada superficialmente, donde la alúmina hidroxilada superficialmente se selecciona preferiblemente de boehmita, pseudoboehmita o boehmita gelatinosa, diásporo, nordstrandita, bayerita, gibbsita, alúmina que tiene grupos hidroxilo añadidos a la superficie, y sus mezclas, comprendiendo más preferiblemente dicha alúmina hidroxilada superficialmente pseudoboehmita;
- impregnar la alúmina hidroxilada superficialmente con un compuesto de plata;
- 35 secar el soporte impregnado; y
- calcinar el soporte impregnado, preferiblemente a una temperatura de 540°C, comprendiendo además dicho método opcionalmente tratar hidrotérmicamente el soporte, preferiblemente durante al menos 1 hora, donde el tratamiento hidrotérmico se realiza preferiblemente en vapor de agua al 10% en aire.
- 40 12. El método según la reivindicación 11, en el que la plata está impregnada en una cantidad de entre 2% y 4% en peso calculado como Ag₂O.
13. El método según la reivindicación 11, en el que el catalizador está libre de plata metálica y aluminato de plata y el tamaño de la plata tiene un diámetro de menos de 20 nm.

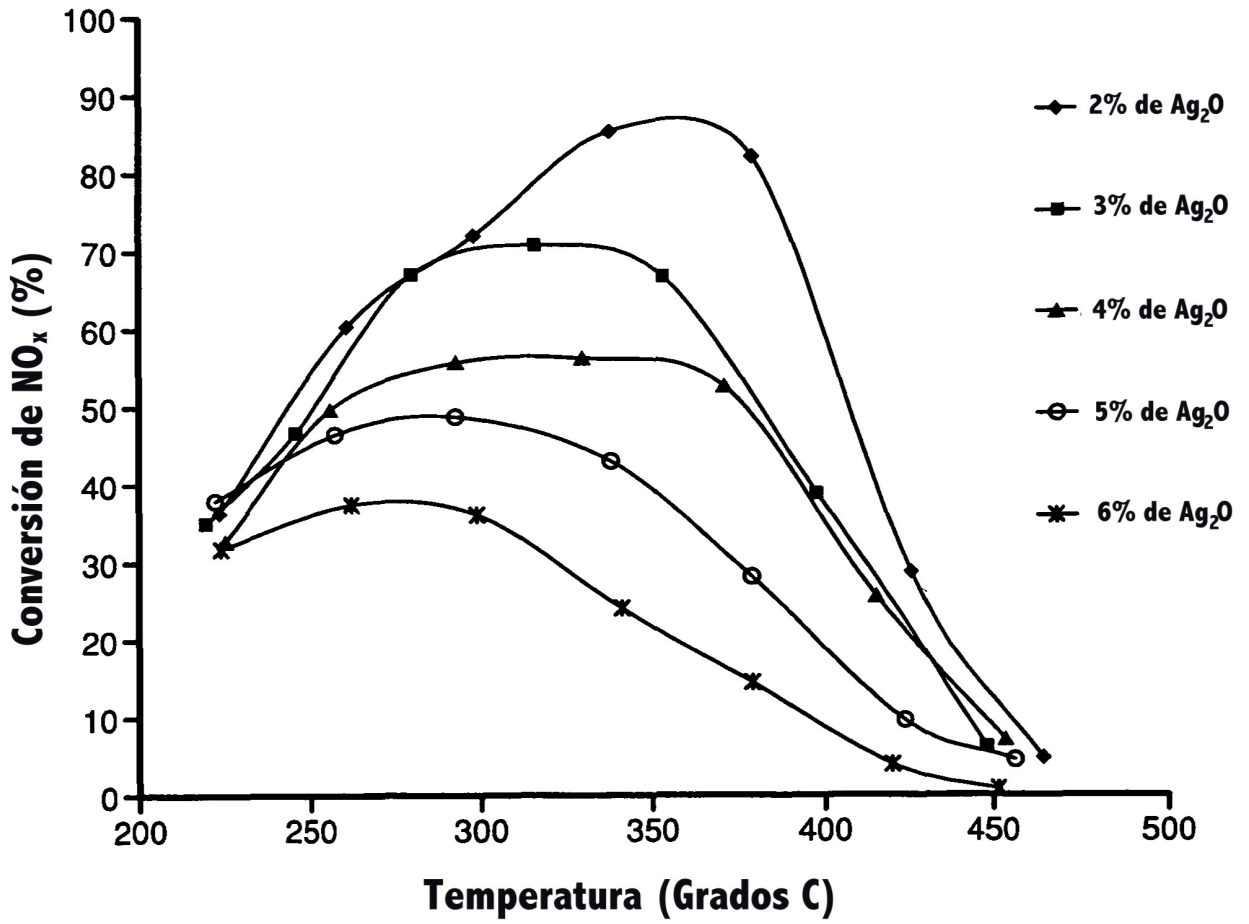


FIG. 1

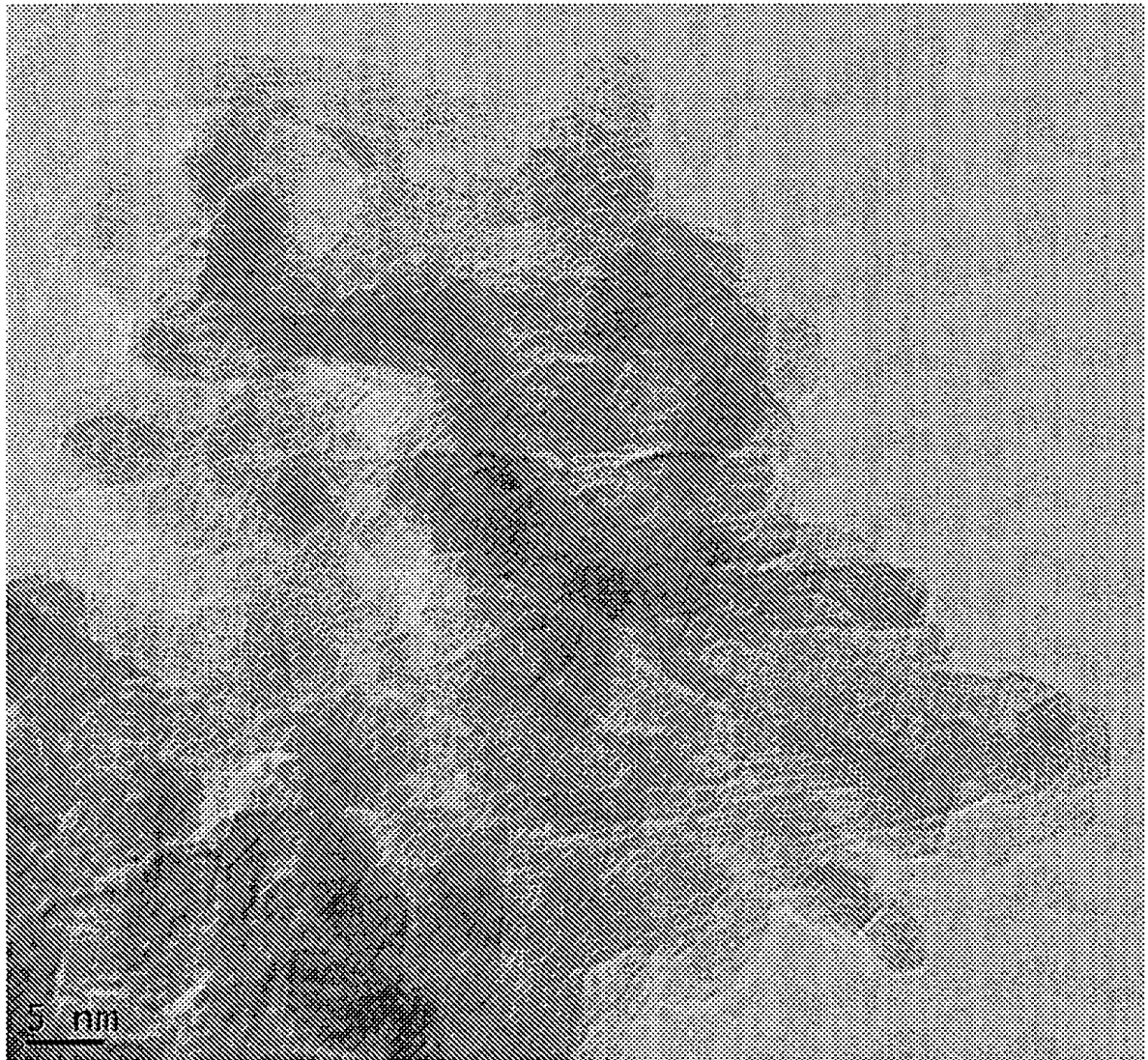


FIG. 2

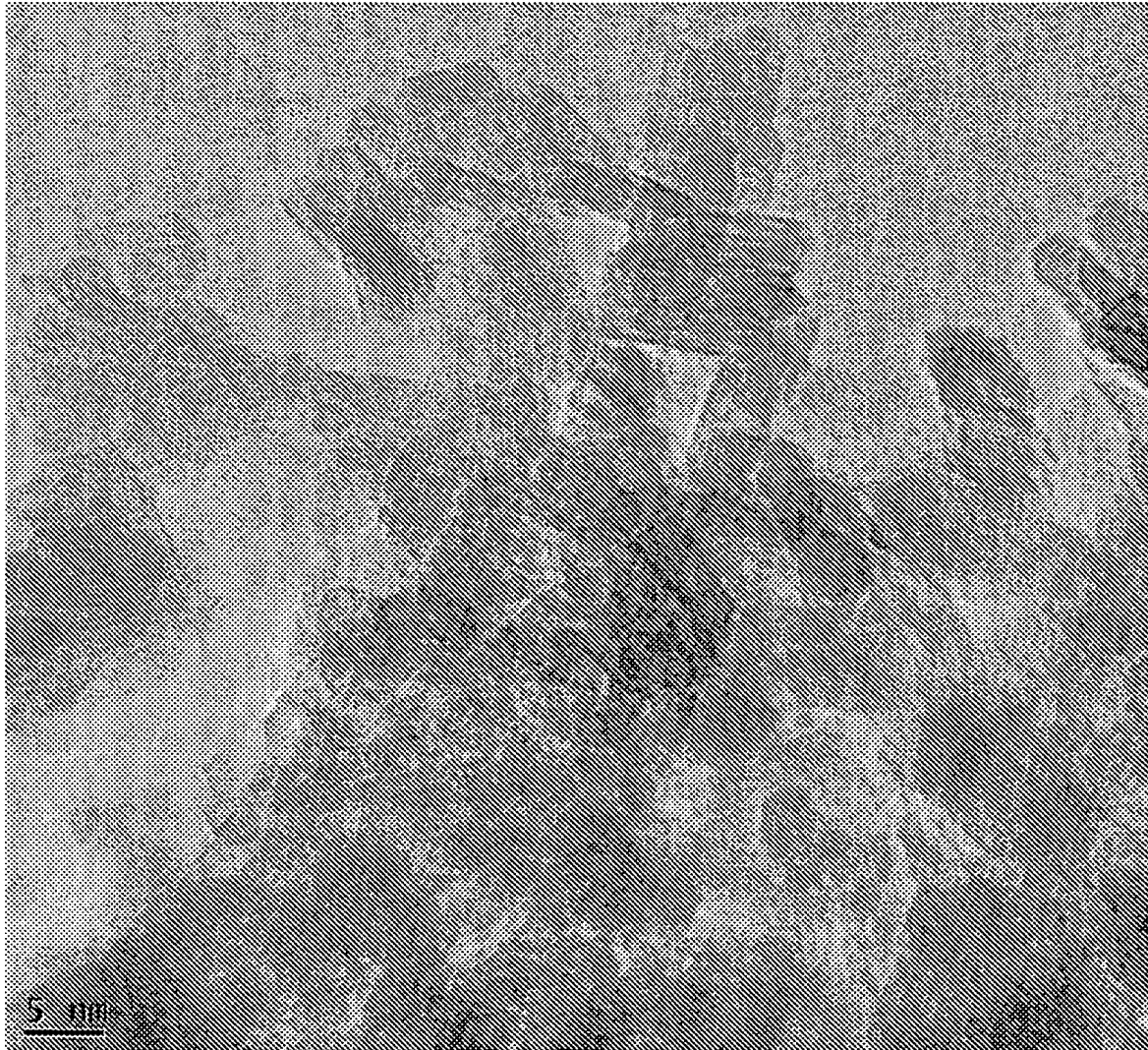


FIG. 3