

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 198**

51 Int. Cl.:

B01D 53/86 (2006.01)

B01J 29/072 (2006.01)

B01J 29/24 (2006.01)

B01J 29/46 (2006.01)

B01J 29/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2011 E 11746588 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2608870**

54 Título: **Catalizadores RCS de zeolita de tipo mordenita con cobre**

30 Prioridad:

27.08.2010 US 377672 P

27.08.2010 EP 10174381

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

20.04.2015

73 Titular/es:

TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK (100.0%)

Anker Engelundsvej 1

2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:

SANKAR REDDY, PUTLURU SIVA;

RIISAGER, ANDERS y

FEHRMANN, RASMUS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 534 198 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 RCS de zeolita de tipo mordenita con cobre

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno (NOx) de gases. En particular, la invención se refiere a catalizadores zeolíticos con cobre altamente resistentes a metales alcalinos y al uso de dichos catalizadores para la eliminación de NOx de gases de escape o combustión, comprendiendo dichos gases metales alcalinos o alcalinotérreos. Dichos gases comprenden, por ejemplo, gases de combustión procedentes del quemado de biomasa, combustible fósil combinado con biomasa, y de unidades de incineración de residuos. El proceso comprende la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx, tal como dióxido de nitrógeno (NO₂) y óxido de nitrógeno (NO) con amoníaco (NH₃) o un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado entre sales de amonio, urea o un derivado de urea como reductor.

15

Antecedentes de la invención

La reducción catalítica selectiva (RCS) de óxidos de nitrógeno (denominados colectivamente NOx) con amoníaco como agente reductor es un proceso importante para evitar las emisiones nocivas de los procesos de combustión y de alta temperatura (H. Bosch *et al.*, *Catal. Today*, 1988, 2, 369; G. Busca *et al.*, *Appl. Catal. B*, 1998, 18, 1; P. Forzatti *et al.*, *Heterog. Chem. Rev.*, 1996, 3, 33; S. Brandenberger *et al.*, *Catal. Rev.*, 2008, 50, 492).

20

El proceso se usa ampliamente en la actualidad para reducir los NOx de fuentes estacionarias (especialmente de centrales eléctricas), y la tecnología RCS también se emplea cada vez más en la reducción de NOx de vehículos de automoción. El catalizador industrial de elección en la actualidad para la reacción de RCS es óxido de vanadio soportado en óxido de titanio en fase anatasa - a menudo promovido con WO₃ o MoO₃. Sin embargo, el catalizador de V₂O₅/WO₃(MoO₃)-TiO₂ tiene algunas limitaciones relativas a la toxicidad, y a la estabilidad y selectividad limitadas a las temperaturas más elevadas (S. Brandenberger *supra*). Los catalizadores a base de óxido de vanadio convencionales tienen el punto débil de ser susceptibles a la intoxicación por metales alcalinos (J. P. Chen *et al.*, *J. Catal.*, 25 1990, 125, 411; J. Due-Hansen *et al.*, *J. Catal.*, 2007, 251, 459; Y. Zheng *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 941). Se trata de una importante desventaja en la combustión de combustibles ricos en metales alcalinos como la paja, y este problema de la intoxicación alcalina ha extendido la búsqueda de catalizadores RCS alternativos con una mayor tolerancia alcalina. Por el momento, no existe dicho catalizador comercial para el tratamiento de NOx de gases de combustión de la quema de biomasa.

25

30

35

Debido a los ambientes severos en los que se realiza la reacción de RCS, la desactivación a largo plazo ha sido un importante problema en la práctica. Aunque las causas de la desactivación son muchas y complejas, la desactivación química es una causa importante, y está directamente relacionada con el mecanismo de la reacción de RCS. Entre la desactivación química, la intoxicación alcalina es muy importante cuando se usa biomasa como combustible.

40

Por consiguiente, sigue existiendo la necesidad de desarrollar catalizadores RCS que puedan funcionar bien en las condiciones específicas y muy exigentes de la incineración de biomasa, y que, al mismo tiempo, sean lo suficientemente robustos como para permitir el funcionamiento ininterrumpido durante largos períodos de tiempo. Debido a los problemas de toxicidad asociados con el vanadio, también existe la necesidad de desarrollar catalizadores RCS exentos de óxido de vanadio.

45

Las propiedades únicas de las zeolitas podrían aportar una buena tolerancia alcalina al catalizador, por lo que los sistemas de metal/zeolita pueden tener una aplicación en la eliminación de NOx de los emisores estacionarios. En el presente trabajo, se presentan dos catalizadores exentos de óxido de vanadio, resistentes a metales alcalinos, eficaces y prometedores para la aplicación de la RCS de combustión de biomasa: un catalizador de Cu-zeolita y un catalizador de Fe-zeolita.

50

El documento US 7.264.785 menciona un sistema catalítico para motores de combustión interna (es decir, no estacionarios) que comprende diferentes metales soportados sobre una zeolita para su uso en la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx mediante amoníaco. La referencia también menciona la RCS de NOx en gases de escape mediante amoníaco, pero solo alcanza aproximadamente el 50-65 % de conversión total de NOx. El papel de la zeolita consiste en absorber la humedad y catalizar la conversión de los precursores de amoníaco, tales como la urea, en amoníaco. Otras referencias mencionan sistemas de catalizadores zeolíticos que se impregnan/someten a intercambio iónico con iones de metal/metal, por ejemplo, el documento US 6.528.031 B1, que solo analiza los metales nobles, el documento US 2008/0127638 A1, que analiza los metales del grupo del platino, el documento US 7.005.116 B2, que solo analiza el uso de los metales de transición, no encontrándose que la MORDENITA sea una zeolita adecuada en el documento US 5.059.569 A1, que analiza Cu, V, W, Fe, Co y Mo en zeolitas con una proporción de SiO₂/Al₂O₃ de 4-6, en el documento US 2007/0134146 A1, que se dirige a catalizadores de cobre sobre γ -zeolita con una carga típica del aproximadamente 5 % de metal de óxido ni en el documento US 5.260.043 A1, que solo analiza Co, Ni, Fe, Cr, Rh y Mn, y no Cu. El documento US 2010/0075834 A1 desvela una preparación

65

de zeolitas dopadas con metal mediante la molienda de una mezcla seca de una zeolita con un compuesto de un metal catalíticamente activo, seguida del calentamiento de la mezcla en un reactor. El catalizador obtenido se puede usar en las reacciones de RCS de eliminación de NOx. Se mencionan Cu, Co, Rh, Pd, Ir, Pt, Ru, Fe, Ni y V, ilustrándose solo un catalizador a base de Fe, y no de Cu. Debido a los procesos de fabricación enormemente diferentes, no es fácil comparar los catalizadores obtenidos.

Ninguna de estas referencias menciona el Cu ni el Fe como metal catalítico preferido, y ninguna menciona la reducción catalítica selectiva de NOx de los gases de escape o de combustión obtenidos por la quema de biomasa. Además, ninguna de las referencias analiza el problema de la presencia de metales alcalinos en los gases de escape liberados en la quema de biomasa, que normalmente provocará la intoxicación rápida e irreversible de los catalizadores RCS de eliminación de NOx comerciales convencionales.

El documento DE3722081 desvela un catalizador para eliminar óxidos de nitrógeno cuyo deterioro de la actividad debido a las sustancias tóxicas volátiles contenidas en los gases de escape se evita, catalizador que comprende un óxido de titanio que tiene una superficie de 20 m²/g o inferior y una zeolita que tiene del 0,01 al 20 % en peso de cobre soportado en la misma. El catalizador tiene un diámetro medio de poro de 10 Å o inferior, y una relación molar de sílice/alúmina de 10 o superior. El proceso comprende mezclar polvo de zeolita con el óxido de titanio o su precursor, seguido del moldeo de la mezcla en una forma predeterminada, seguido de la calcinación del material resultante a 800 °C.

Sumario de la invención

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados con marcos abiertos, de malla gruesa, compuestos de tetraedros de SiO₄ y AlO₄. La mordenita es una zeolita de alto contenido de sílice en la que la proporción de Si/Al del marco es moderadamente variable. Se ha encontrado que las zeolitas de tipo mordenita con una proporción de SiO₂/Al₂O₃ de 5-40 son la opción óptima para la resistividad alcalina.

El primer aspecto de la invención se refiere a un método para proporcionar un catalizador de Cu-zeolita, que comprende las etapas de:

- a) tratar el soporte de zeolita con una solución de un precursor de Cu, usando el método de impregnación por humedad incipiente y un precursor de Cu adecuado, seguido de
- b) secar el precatizador de zeolita obtenido a 120 °C durante 12 horas seguido de calcinación a 500 °C durante 5 horas, generando de ese modo el catalizador final,

en el que dicho precursor de Cu es nitrato de cobre, el soporte de zeolita es H-MORDENITA, que tiene una proporción de SiO₂/Al₂O₃ de entre 5 y 40, y en el que dicho catalizador comprende Cu al 3-6 % p/p.

Otro **aspecto** de la invención se refiere a un uso de acuerdo con la reivindicación 8.

Figuras

Fig. 1: Efecto de la carga de Cu sobre la actividad de RCS a 400 °C.

Fig. 2: Espectros de EPR de catalizadores de Cu/zeolita registrados a temperatura ambiente.

Fig. 3: Perfiles de H₂-TPR de catalizadores de Cu/zeolita.

Fig. 4a-c: Perfiles de NH₃-TPD de catalizadores de zeolita pura, de Cu/zeolita y de Cu/zeolita dopados con potasio.

Fig. 5: Actividad de RCS de Cu/zeolitas a varias relaciones molares de K/Cu.

Fig. 6: Actividad relativa de catalizadores de Cu/zeolita y de VWT a varias concentraciones de potasio.

Fig. 7: Espectros de EPR de catalizadores de Cu/zeolita dopados con potasio registrados a temperatura ambiente.

Fig. 8: Perfiles de H₂-TPR de catalizadores de Cu/zeolita dopados con potasio.

Fig. 9: Espectros de EPR de banda X de catalizadores de Fe-zeolita registrados a temperatura ambiente.

Fig. 10: Perfiles de actividad catalítica de catalizadores de Fe-zeolita y de K-Fe-zeolita recién preparados. Condiciones de reacción: 1.000 ppm de NO, 1.100 ppm de NH₃, O₂ al 3,5 %, HO₂ al 2,3 %, N₂ en equilibrio.

Fig. 11: Actividad catalítica relativa de catalizadores de Fe-zeolita y de VWT con diferentes concentraciones de potasio a 400 °C.

Fig. 12: Perfiles de NH₃-TPD de zeolitas, Fe-zeolitas y K-Fe-zeolitas.

Fig. 13: Perfiles de H₂-TPR de Fe-zeolitas y K-Fe-zeolitas.

Fig. 14: Actividad de RCS de catalizadores de Fe al 3 % en peso-zeolita preparados mediante el método de impregnación por humedad incipiente. Condiciones de reacción: 1.000 ppm de NO, 1.100 ppm de NH₃, O₂ al 3,5 %, HO₂ al 2,3 %, N₂ en equilibrio.

Fig. 15: Actividad de RCS de los catalizadores de Cu-zeolita preparados mediante el método de intercambio iónico. Condiciones de reacción: 1.000 ppm de NO, 1.100 ppm de NH₃, O₂ al 3,5 %, HO₂ al 2,3 %, N₂ en equilibrio.

Descripción detallada de la invención

En el presente documento, en un ejemplo que no forma parte de la invención, se describe el uso de un catalizador de zeolita en la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno (RCS) de gases que contienen una cantidad significativa de compuestos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, catalizador que comprende:

- a. un soporte de zeolita con una proporción de SiO₂/Al₂O₃ de entre 5 y 40;
- b. M al 3-6 % p/p, en el que M es un metal seleccionado entre Fe o Cu,

en el que la zeolita es una zeolita de tipo mordenita, y la eliminación tiene lugar en presencia de un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado entre amoníaco, sales de amonio, urea o un derivado de urea.

En un ejemplo, el metal es cobre. En otro ejemplo, el metal es hierro. El metal está presente en forma de óxidos de metal en el catalizador final.

En un ejemplo, la zeolita tiene una proporción de SiO₂/Al₂O₃ de 5-40. En otro ejemplo, la zeolita tiene una proporción de SiO₂/Al₂O₃ de 5-25. En otro ejemplo, la zeolita tiene una proporción de SiO₂/Al₂O₃ de entre 10 y 25. En otro ejemplo, la zeolita tiene una proporción de SiO₂/Al₂O₃ de entre 5 y 10. En otro ejemplo, la zeolita tiene una proporción de SiO₂/Al₂O₃ de 5-15. En otro ejemplo, la zeolita tiene una proporción de SiO₂/Al₂O₃ seleccionada entre 40, 25, 15, 10 o 5.

En un ejemplo, el catalizador tiene una proporción de M/Al de 1,60 o inferior. En otro ejemplo, el catalizador tiene una proporción de M/Al de 1,26 o inferior. En otro ejemplo, el catalizador tiene una proporción de M/Al de 0,78 o inferior. En otro ejemplo, el catalizador tiene una proporción de M/Al de 0,58 o inferior. En otro ejemplo, el catalizador tiene una proporción de M/Al de 0,44 o inferior. En otro ejemplo, el catalizador tiene una proporción de M/Al de 0,38.

En un ejemplo adicional, la zeolita se selecciona entre zeolitas de mordenita en forma protonada.

En un ejemplo adicional, la zeolita se selecciona entre H-MORDENITA, y otras zeolitas de tipo mordenita. En otro ejemplo, la zeolita es H-MORDENITA.

En otro ejemplo más, la zeolita se selecciona entre zeolitas de tipo mordenita disponibles en el mercado, tales como 660HOA; AR 1 (zeolita); CBV-10A; CBV-21A; CP 504-20; CPX 51; HS-690; mordenita de hidrógeno; HSH 620HOA; HSZ 600HOA; HSZ 640HOA; HSZ 640NAD; HSZ 650; HSZ 690; HSZ 690HOA; HSZ 690HOD; Izuka Lite; JRC-Z-M; LZM; LZM 8; zeolitas M; zeolitas MOR; NC 301; NM100S; PQ 511; SP 30; SP 30 (zeolita); Superzeo; T 81; T 81 (zeolita); TSZ 600; TSM 1013; ZM 510; ZPC 10A; Zeocat FM 8; Zeocat FM 8/25H; Zeocros CF 815A; Zeocros CF 815B; Zeolita AR; Zeolita MOR; Zeolitas, Tipo MOR; Zeolon; Zeolon400; Zeolon 500H; Zeolon 900 y Zeolon 900Na.

El soporte de zeolita se trata preferentemente con una solución de un precursor de Fe o Cu adecuado para lograr una carga final de entre el 3 y 6 % p/p del óxido metálico relevante después de la calcinación.

El hierro o el cobre precipitantes sobre zeolitas, como se desvela en la presente solicitud, tiene el efecto técnico de permitir una alta carga de hasta entre el 3 y 6 % p/p de metal (como el óxido de metal correspondiente en el catalizador final) sin exceder la cobertura de monocapa, en contraste con los catalizadores industriales (no zeolíticos) comunes, que tienen aproximadamente la mitad de la capacidad de los catalizadores zeolíticos de la presente invención. Los catalizadores obtenidos de este modo mostraron una notable actividad de RCS (medida en función de la constante de velocidad para el proceso de RCS), véanse las Figuras 5 y 10.

En un ejemplo, el catalizador de zeolita calcinado contiene entre el 3 y 6 % p/p de Cu (en forma de óxidos de cobre). En un ejemplo, el catalizador de zeolita calcinado contiene entre el 4 y 5 % p/p de Cu. En un ejemplo, el catalizador

de zeolita calcinado contiene aproximadamente el 4 % p/p de Cu o aproximadamente el 5 % p/p de Cu.

En un ejemplo, el catalizador de zeolita calcinado contiene entre el 3 y 6 % p/p de Fe (en forma de óxidos de hierro).
 En un ejemplo, el catalizador de zeolita calcinado contiene aproximadamente el 3 % p/p de Fe o aproximadamente el 5,6 % p/p de Fe.

En un ejemplo, el catalizador de zeolita comprende el 4 % p/p de Cu (en forma de óxidos de cobre) en el soporte de zeolita H-MORDENITA.

En otro ejemplo, el catalizador de zeolita comprende el 4 % p/p de Cu (en forma de óxidos de cobre) sobre un soporte de zeolita de tipo mordenita que tiene una proporción de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5-40.

En un ejemplo adicional, el catalizador de zeolita comprende el 3 % p/p de Fe (en forma de óxidos de hierro) en el soporte de zeolita H-MORDENITA.

En otro ejemplo, el catalizador de zeolita comprende EL 3 % p/p de Fe (en forma de óxidos de hierro) sobre un soporte de zeolita de tipo mordenita que tiene una proporción de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5-40.

El amoníaco se usa comúnmente para la reducción de óxidos de nitrógeno en nitrógeno y agua mediante los catalizadores zeolíticos de la invención, pero los materiales "de tipo amoníaco" sólidos, tales como las sales de amonio, la urea y los derivados de urea que se pueden convertir en amoníaco en las condiciones de reacción para la eliminación selectiva de los óxidos de nitrógeno de los gases, pueden ser alternativas económicamente viables y menos peligrosas que el amoníaco. Por lo tanto, en un ejemplo, la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno tiene lugar en presencia de una sal de amonio. En otro ejemplo, la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno tiene lugar en presencia de urea o un derivado de urea. En un ejemplo, la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno tiene lugar en presencia de amoníaco.

Los catalizadores de la presente invención muestran una actividad útil en un intervalo de temperaturas muy amplio que se puede ajustar según cada caso mediante la elección adecuada del vehículo de zeolita y del metal catalítico. Por lo tanto, en un ejemplo, la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno tiene lugar entre 320 y 450 °C, lo que es adecuado para la mayoría de las plantas de incineración estacionarias tradicionales que se han diseñado para catalizadores RCS tradicionales. En otro ejemplo, la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno tiene lugar en un equipo adaptado a temperaturas más altas, de entre 450 y 550 °C. En general, los catalizadores de zeolita a base de Cu alcanzan sus valores constantes de velocidad máxima a temperaturas más altas que los catalizadores de zeolita a base de Fe correspondientes. Sin embargo, como puede verse en la Figura 5 y 10, se observaron constantes de velocidad muy elevadas ya a temperaturas más bajas.

En un ejemplo, se desvela el uso de un catalizador de zeolita que comprende 3-6 % p/p de Fe o Cu (en forma de óxidos de hierro o de cobre). En un ejemplo adicional, se desvela el uso de un catalizador de zeolita en el que la zeolita tiene una proporción de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de entre 5 y 40. En un ejemplo adicional, se desvela el uso de un catalizador de zeolita en el que la zeolita tiene una proporción de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de entre 10 y 25. En otro ejemplo, se desvela el uso de un catalizador de zeolita en el que la zeolita tiene una proporción de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de entre 5 y 10. En otro ejemplo, se desvela el uso de un catalizador de zeolita en el que el soporte de zeolita se selecciona entre H-MORDENITA y otras zeolitas de tipo mordenita. En un ejemplo diferente, se desvela el uso de un catalizador de zeolita para la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno que tiene lugar en presencia de amoníaco o urea; y a una temperatura de reacción de aproximadamente 320 °C a aproximadamente 550 °C.

El primer aspecto de la invención se refiere a un método para proporcionar un catalizador de zeolita, que comprende las etapas de:

a) tratar el soporte de zeolita con una solución de un precursor de Cu, usando el método de impregnación por humedad incipiente y un precursor de Cu adecuado, seguido de

b) secar el precatalizador de zeolita obtenido a 120 °C durante 12 horas seguido de calcinación a 500 °C durante 5 horas, generando de ese modo el catalizador final,

en el que dicho precursor de Cu es nitrato de cobre, el soporte de zeolita es H-MORDENITA, que tiene una proporción de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de entre 5 y 40, y en el que dicho catalizador comprende 3-6 % p/p de Cu.

En una realización específica, la invención proporciona un catalizador que se puede obtener mediante el método del primer aspecto de la presente invención.

El precursor de Cu es nitrato de cobre.

En una realización adicional, los catalizadores de zeolita obtenidos mediante el método del primer aspecto tienen una temperatura de encendido (es decir, la temperatura a la que un convertidor catalítico alcanza una tasa de

conversión del 50 %) de entre 425 a 475 °C. En otra realización, los catalizadores de zeolita obtenidos mediante el método del primer aspecto tienen una temperatura de encendido de aproximadamente 400 °C. En general, los catalizadores de zeolita a base de Cu de la presente invención tienen temperaturas de encendido inferiores y valores de las constantes de velocidad máxima superiores a los análogos a base de Fe.

En una realización preferida de la invención, los catalizadores de zeolita obtenidos mediante el método del primer aspecto de la presente invención tienen una gran superficie y una alta acidez total.

Otro **aspecto** de la invención se refiere a un uso de acuerdo con la reivindicación 8.

Entre los catalizadores de zeolita examinados descritos en el presente documento, Cu al 5 % en HBEA (Cu-BEA) mostró la mayor actividad catalítica, seguido de Cu al 4 % en H-MORDENITA (Cu-MOR) y Cu al 5 % en HZSM5 (Cu-ZSM5). Los catalizadores de Cu al 5 % en HBEA (Cu-BEA) mostraron un valor de constante de velocidad máxima de 2.646 cm³/g·s, mientras que los catalizadores de Cu al 4 % en H-MORDENITA (Cu-MOR) y Cu al 5 % en HZSM5 (Cu-ZSM5) mostraron valores de constante de velocidad máxima de 2.542 y 2.315 cm³/g·s, respectivamente. Todos los catalizadores de Fe-zeolita examinados que no forman parte de la invención mostraron valores de constante de velocidad máxima de aproximadamente 1.600 cm³/g·s.

Los catalizadores de Cu al 4 % en H-MORDENITA (Cu-MOR) y Cu al 5 % en HZSM5 (Cu-ZSM5) mostraron actividad catalítica máxima a aproximadamente 430 °C, mientras que el catalizador de Cu al 5 % en HBEA (Cu-BEA) mostró actividad catalítica máxima a aproximadamente 500 °C.

Los catalizadores de Fe al 3 % en H-MORDENITA (Fe-MOR) y Fe al 3,2 % en HZSM5 (Fe-ZSM5) mostraron actividad catalítica máxima a aproximadamente 525 °C, mientras que el catalizador de Fe al 5,6 % en HBEA (Fe-BEA) mostró actividad catalítica máxima a aproximadamente 500 °C.

Se encontró que, sorprendentemente, la actividad catalítica de los catalizadores de zeolita y Cu obtenidos mediante el método del primer aspecto de la presente invención se puede mantener incluso cuando el catalizador se expone a la humedad.

Por lo tanto, en otra realización preferida, la invención se refiere a un uso de acuerdo con la reivindicación 9.

Además, se encontró que, sorprendentemente, los catalizadores de zeolita y Cu obtenidos mediante el método del primer aspecto de la presente invención muestran una alta resistividad a la intoxicación tras el dopaje con óxido de potasio (500 μmol/g) y, por lo tanto, son capaces de mantener una actividad catalítica alta, incluso cuando se exponen a gases que contienen cantidades significativas de compuestos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos. Se cree que la resistencia a la intoxicación se debe a una combinación única de alta superficie, acidez y estructura de microporos del soporte de zeolita.

En general, los catalizadores de zeolita a base de Fe descritos en el presente documento, pero que no forman parte de la invención, eran más resistentes a la intoxicación del potasio que los catalizadores de zeolita a base de Cu correspondientes. Así pues, el catalizador de Fe-MOR mantuvo aproximadamente el 70 % de su actividad a una carga de 500 μmol/g de potasio, mientras que el catalizador de Cu-MOR correspondiente solo mantuvo aproximadamente el 55 % de su actividad al mismo nivel de potasio.

Por consiguiente, en el presente documento, se desvela un proceso para la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco de gases resultantes de la quema de biomasa, combustibles fósiles combinados con biomasa o los procedentes de unidades de incineración de residuos, conteniendo los gases cantidades significativas de compuestos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos tales como, por ejemplo, hasta varios cientos de mg de potasio por m³ de gas, cuyo proceso comprende usar un catalizador que se puede obtener mediante el método del primer aspecto de la invención.

En el contexto de la presente invención, el término "aproximadamente" se refiere al valor reivindicado, y puede incluir variaciones tan elevadas como del ± 0,1 %, ± 1 % o ± 10 %. Especialmente en el caso de los intervalos de log₁₀, las variaciones pueden ser mayores e incluir el valor reivindicado ± 50 % o 100 %. El término "aproximadamente" también puede reflejar el grado de incertidumbre y/o variación que es común y/o generalmente aceptado en la técnica.

De acuerdo con una realización de la invención, el catalizador de acuerdo con la invención se proporciona en una forma que proporciona una resistencia mínima a los gases de combustión, tal como una pérdida mínima de presión, mientras que siguen proporcionando la conversión catalítica fiable de NOx en N₂. En general, las formas, las dimensiones y los diseños de dicho catalizador se conocen en la técnica.

El catalizador puede tener, por ejemplo, forma de monolito, pieza extruida, perla, placa, lámina o tela fibrosa, donde las fases activas se pueden introducir en el material conformado bien mediante lavado de recubrimiento, extrusión o

pintado por pulverización, métodos que, en general, están bien establecidos en la técnica.

Comúnmente, para las aplicaciones de baja temperatura, tales como la colocación de la unidad del catalizador en el conducto de gas de combustión después de la filtración del polvo en las plantas de incineración de residuos, la temperatura del gas de combustión está en el intervalo de 150-300 °C. En el caso de las aplicaciones de alta temperatura, tales como la colocación de la unidad del catalizador en las posiciones de alto nivel de polvo del conducto de gases de combustión, la temperatura del gas de combustión normalmente está en el intervalo de 340-420 °C. Para las aplicaciones de temperaturas intermedias, la temperatura del gas de combustión está en la zona de aproximadamente 250-370 °C. Los catalizadores de la presente invención se pueden colocar en posiciones de alto nivel de polvo del conducto de gases de combustión debido a su superior resistividad a la intoxicación por metales alcalinos, lo que les permite catalizar la reacción de eliminación de NOx con una constante de velocidad mucho mayor que si se colocan detrás de un filtro de polvo, donde la temperatura es más baja.

Comúnmente, se proporcionan una o más unidades de intercambio de calor para utilizar la energía térmica del gas de combustión. En un ejemplo, el proceso de RCS de acuerdo con la invención tiene lugar delante de una unidad de intercambio de calor. En un ejemplo adicional, el proceso de RCS se realiza detrás de una unidad de intercambio de calor. En otro ejemplo más, el proceso de RCS tiene lugar entre unidades de intercambio de calor. En otro ejemplo más, se proporcionan medios de control del calor con el fin de controlar la temperatura del gas de combustión antes y/o durante la RCS. De este modo, se puede controlar y/o optimizar la eficacia del proceso de RCS para el catalizador respectivo de acuerdo con la invención, y su perfil de temperatura con respecto a la actividad catalítica. Dichos medios de control del calor pueden comprender medios para alterar la velocidad de combustión, medios para alterar el flujo de gas y similares. En general, dichos medios son bien conocidos en la técnica.

Muy a menudo, los combustibles que contienen metales alcalinos, así como alcalinotérreos también contendrán cantidades significativas de metales alcalinos, así como alcalinotérreos en los gases de combustión resultantes de la incineración o del quemado. Los combustibles fósiles tales como petróleo, gas natural y carbón contienen cantidades inferiores de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Los residuos tales como los restos quemados en plantas de incineración de residuos contienen altos niveles de metales alcalinos, así como de metales alcalinotérreos. La biomasa o combustible de biomasa tal como la paja, virutas de madera y microgránulos de madera contienen niveles muy altos de metales alcalinos, especialmente de K, así como de metales alcalinotérreos. En el caso de las cenizas volantes de la quema de paja, los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos pueden comprender tanto como la mitad del peso total de las cenizas volantes. Los gases de combustión procedentes de la incineración de combustible de biomasa normalmente contienen aproximadamente 200-1.000 mg de KCl/Nm³, mientras que la incineración del carbón solo conduce a niveles del orden de las ppm de KCl.

Mediante el uso de un catalizador de acuerdo con la invención, es posible aumentar significativamente la vida útil en comparación con los catalizadores no zeolíticos convencionales. En una realización de la invención, la vida útil del catalizador se aumenta por un factor de al menos 1,5; 1,5-3,0; 3,0-5,0; 5,0-10; o 100, en comparación con un catalizador similar/comparable sin soporte zeolítico. En una realización adicional de la invención, la vida útil del catalizador de acuerdo con la invención es de 2-5 veces superior en comparación con un catalizador comparable sin soporte zeolítico. Aparte de los beneficios económicos, esto también ofrece una mayor flexibilidad con respecto al intercambio y/o a la limpieza del catalizador. Con una mayor franja de oportunidad para el momento de cerrar la planta para el intercambio, la limpieza o la reactivación del catalizador, se pueden evitar períodos de tiempo sensibles. Para muchas aplicaciones, una parada durante el verano es menos costosa que durante el invierno.

Un catalizador de acuerdo con la presente invención se puede tratar y manipular usando métodos y técnicas convencionales en el sector. El catalizador también se puede limpiar/lavar y reciclar.

La presente invención se entenderá mejor después de leer los siguientes ejemplos no limitantes.

Apartado experimental

Preparación y caracterización de catalizadores de Cu-zeolita

Se prepararon catalizadores de Cu/zeolita mediante impregnación por humedad incipiente usando cantidades apropiadas de nitrato de cobre (Aldrich, 99,99 %) como precursor y H-MORDENITA (400 m²/g), HZSM5 (500 m²/g) o HBETA (680 m²/g), respectivamente, como soportes (la H-MORDENITA se obtuvo mediante la protonación del soporte de zeolita de amoníaco de forma CBV21A de Zeolyst Internacional mediante métodos habituales). A continuación, se intoxicaron los catalizadores de Cu/zeolita óptimos mediante impregnación por humedad incipiente con una solución 0,05-0,15 M de nitrato de potasio (Aldrich, 99,99 %), obteniéndose una carga de potasio de 100, 250 y 500 μmol/g. Se secaron los catalizadores preparados en estufa a 120 °C durante 12 h y, finalmente, se calcinaron a 500 °C durante 5 h antes de su uso.

Se determinaron las superficies BET de las muestras a partir de mediciones de fisiorción de nitrógeno en aproximadamente 100 mg de la muestra a la temperatura del nitrógeno líquido con un instrumento ASAP 2010 de Micromeritics. Las muestras se calentaron hasta 200 °C durante 1 h antes de la medición.

Se registraron los espectros EPR de los catalizadores *ex situ* con un espectrómetro EMX-EPR de Bruker funcionando en la banda X (Bruker ER 041 XGG Microwave Bridge) a frecuencias de microondas de aproximadamente 9,75 GHz. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente sobre muestras transferidas directamente después de la calcinación a un desecador. El tratamiento de los datos se realizó con el programa informático WIN-EPR proporcionado por Bruker.

Se realizaron experimentos de NH₃-TPD en un instrumento Autochem-II de Micromeritics. En un experimento típico de TPD, se colocaron 100 mg de muestra seca en un tubo de cuarzo y se pretrataron en una corriente de He a 500 °C durante 2 h. Entonces, se bajó la temperatura hasta 100 °C y se trató la muestra con gas NH₃ anhidro (Air Liquide, NH₃ al 5 % en He). Tras la adsorción del NH₃, se lavó la muestra abundantemente con He (50 ml/min) durante 100 min a 100 °C. Finalmente, se llevó a cabo la operación de TPD mediante el calentamiento de la muestra de 100 a 700 °C (10 °C/min) bajo un flujo de He (25 ml/min).

También se realizaron estudios de H₂-TPR en un instrumento Autochem-II de Micromeritics. En un experimento típico, se colocaron 100 mg de muestra secada en estufa en un brazo de tubo de cuarzo en forma de U sobre lana de cuarzo. Antes de la TPR, se trató previamente la muestra de catalizador mediante el lavado con aire a 300 °C durante 2 h. Después del pretratamiento, se enfrió la muestra hasta la temperatura ambiente, tras lo que se llevó a cabo el análisis de TPR en una mezcla de reducción (50 ml/min) que consistía en H₂ al 5 % y Ar en equilibrio (Air Liquide) de la temperatura ambiente a 900 °C (10 °C/min). Se monitorizó la concentración de hidrógeno de la corriente de efluente mediante un detector de conductividad térmica (TCD), y se calcularon los valores de consumo de H₂ a partir de los experimentos de calibración.

Cu-zeolitas, mediciones de la actividad catalítica

Las mediciones de la actividad de RCS se llevaron a cabo a presión atmosférica en un reactor de cuarzo de lecho fijo cargado con 10 mg de muestras de catalizador fraccionadas (180-300 μm) situadas entre dos capas de lana de cuarzo inerte. Se ajustó la composición del gas reactivo a 1.000 ppm de NO, 1.100 ppm de NH₃, O₂ al 3,5 %, H₂O al 2,3 % y N₂ en equilibrio mediante la mezcla de NO/N₂ al 1 % (± 0,1 % abs.), NH₃/N₂ al 1 % (0,005 % abs), O₂ (≥ 99,95 %) y N₂ en equilibrio (≥ 99,999 %) (Air Liquide) usando controladores de flujo másico EL-Flow F-201 C/D de Bronkhorst. El caudal total se mantuvo a 500 ml/min (condiciones ambientales). No se realizaron otros estudios con SO₂ en estos catalizadores, pues la biomasa de paja o virutas de madera quemada tiene un contenido muy bajo de azufre. Durante los experimentos, la temperatura se aumentó por etapas de 200 a 600 °C, mientras que las concentraciones de NO y de NH₃ se monitorizaron de forma continua mediante un analizador de gases NH₃-NOx quimioluminiscentes Modelo 17C de Thermo Electron. La actividad se midió tras alcanzarse el estado estacionario y se tuvo cuidado en no que no se alcanzaran conversiones superiores al 90 % para mantener el catalizador estresado. Los catalizadores recién preparados e intoxicados se comparan por el cambio en la actividad relativa (%) de los catalizadores correspondientes. Los catalizadores de Cu-zeolita se comparan además con un catalizador industrial de V₂O₅/WO₃-TiO₂ (VWT) (V₂O₅ al 3 %-WO₃ al 9 %) que también fue intoxicado a niveles de concentración similares de potasio.

Ejemplo comparativo: catalizadores de Cu-zeolita preparados mediante el método de intercambio iónico y su actividad de RCS

Se prepararon catalizadores de Cu-zeolita mediante el método de intercambio iónico. Los soportes de zeolita comerciales HZSM5 (Si/Al = 15 y 500 m²/g), HMOR (Si/Al = 10 y 400 m²/g) y HBEA (Si/Al = 25 y 680 m²/g) se adquirieron en Zeolyst International. Se añadieron 2 g de muestra de zeolita a 1 litro de solución de nitrato de cobre 2 mM (Aldrich, 99,99 %). Se agitó la mezcla durante 24 h a 80 °C, tras lo que se separó el catalizador de zeolita intercambiado con hierro sólido por filtración, se lavó tres veces con 1 litro de agua, se secó a 120 °C durante 12 h y, finalmente, se calcinó a 500 °C durante 5 h. Los catalizadores preparados mediante este método se representan como Cu-ZSM5, Cu-MOR y Cu-BEA. El contenido de Cu superficial de los catalizadores Cu-ZSM5, Cu-MOR y Cu-BEA medido por análisis EDX resultó ser del 2,7, 2,9 y 3,4 % en peso, respectivamente.

Actividad de RCS:

La actividad catalítica de los catalizadores de Cu-zeolita de 200 a 600 °C se presenta en la Fig. 15 en función de la constante de velocidad k (cm³/g.s). Los catalizadores de Cu-MOR, Cu-ZSM5 y Cu-BEA mostraron valores de constantes de velocidad máxima de 2.450, 1.512 y 816, respectivamente. Todo el catalizador alcanzó la actividad máxima a aproximadamente 600 °C. En comparación con el método de impregnación por humedad incipiente presentado en la Fig. 5, los catalizadores de Cu-zeolita de intercambio iónico cambiaron el rendimiento a $T_{\text{máx}}$ a temperaturas más altas, y los valores de las constantes de velocidad fueron inferiores. Esto muestra que la actividad de RCS de los catalizadores de Cu-zeolita depende del método de preparación de los catalizadores.

Preparación y caracterización de catalizadores de Fe-zeolita

Los catalizadores de Fe-zeolita se prepararon mediante métodos de intercambio iónico. Los soportes comerciales de zeolita HZSM5 (500 m²/g), HMOR (400 m²/g) y HBEA (680 m²/g) se adquirieron en Zeolyst International. En el

método de intercambio iónico, se añadieron 2 g de muestra de zeolita a 1 litro de solución de nitrato de hierro (III) no hidratado 2 mM (Aldrich, 99,99 %). Se agitó la mezcla durante 24 h a 80 °C, tras lo que el catalizador de zeolita intercambiado con hierro sólido se separó por filtración, se lavó tres veces con 1 litro de agua, se secó a 120 °C durante 12 h y, finalmente, se calcinó a 500 °C durante 5 h. Los catalizadores preparados mediante este método se representan como Fe-ZSM5, Fe-MOR y Fe-BEA.

Se realizó la intoxicación de los catalizadores intercambiados con hierro mediante el método de impregnación por humedad incipiente con solución 0,05-0,15 M de nitrato de potasio (Aldrich, 99,99 %), obteniéndose una carga de potasio de 100, 250 y 500 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente. Se secaron los catalizadores preparados en estufa a 120 °C durante 12 h y, finalmente, se calcinaron a 500 °C durante 5 h antes de su uso. Los catalizadores dopados con 500 $\mu\text{mol/g}$ de potasio se representan como K-Fe-ZSM5, K-Fe-MOR y K-Fe-BEA, respectivamente.

Fe-zeolitas, caracterización de catalizadores

Se determinó la superficie BET de las muestras a partir de mediciones de fisisorción de nitrógeno en aproximadamente 100 mg de la muestra a la temperatura del nitrógeno líquido con un instrumento ASAP 2010 de Micromeritics. Se calentaron las muestras hasta 200 °C durante 1 h antes de la medición. Se estimó la composición de la superficie de Fe con un analizador EDX de Oxford INCA.

Se registraron los espectros EPR de los catalizadores *ex situ* con un espectrómetro EMX-EPR de Bruker funcionando en la banda X (Bruker ER 041 XGG Microwave Bridge) a frecuencias de microondas de aproximadamente 9,75 GHz. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente sobre muestras transferidas directamente después de la calcinación a un desecador. El tratamiento de los datos se realizó con el programa informático WIN-EPR proporcionado por Bruker.

Se realizaron experimentos de NH_3 -TPD en un instrumento Autochem-II de Micromeritics. En un experimento típico de TPD, se colocaron 100 mg de muestra seca en un tubo de cuarzo y se pretrataron en una corriente de He a 500 °C durante 2 h. Entonces, se bajó la temperatura hasta 100 °C y se trató la muestra con gas NH_3 anhidro (Air Liquide, NH_3 al 5 % en He). Tras la adsorción del NH_3 , se lavó la muestra abundantemente con He (50 ml/min) durante 100 min a 100 °C. Finalmente, se llevó a cabo la operación de TPD mediante el calentamiento de la muestra de 100 a 700 °C (10 °C/min) bajo un flujo de He (25 ml/min).

También se realizaron estudios de H_2 -TPR en un instrumento Autochem-II de Micromeritics. En un experimento típico, se colocaron 100 mg de muestra secada en estufa en un brazo de tubo de cuarzo en forma de U sobre un tapón de lana de cuarzo. Antes de la TPR, se trató previamente la muestra de catalizador mediante el lavado con aire a 300 °C durante 2 h. Después del pretratamiento, se enfrió la muestra hasta la temperatura ambiente, tras lo que se llevó a cabo el análisis de TPR en una mezcla de reducción (50 ml/min) que consistía en H_2 al 5 % y Ar en equilibrio (Air Liquide) de la temperatura ambiente a 1.000 °C (10 °C/min). Se monitorizó la concentración de hidrógeno de la corriente de efluente mediante un detector de conductividad térmica (TCD), y se calcularon los valores de consumo de H_2 a partir de los experimentos de calibración.

Fe-zeolitas, mediciones de la actividad catalítica

Las mediciones de la actividad de RCS se llevaron a cabo a presión atmosférica en un reactor de cuarzo de lecho fijo cargado con 30 mg de muestras de catalizador fraccionadas (180-300 μm) situadas entre dos capas de lana de cuarzo inerte. Se ajustó la composición del gas reactivo a 1.000 ppm de NO, 1.100 ppm de NH_3 , O_2 al 3,5 %, H_2O al 2,3 % y N_2 en equilibrio mediante la mezcla de NO/N_2 al 1 % ($\pm 0,1$ % abs.), NH_3/N_2 al 1 % (0,005 % abs), O_2 ($\geq 99,95$ %) y N_2 en equilibrio ($\geq 99,999$ %) (Air Liquide) usando controladores de flujo másico EL-Flow F-201 C/D de Bronkhorst. El caudal total se mantuvo a 500 ml/min (condiciones ambientales). Durante los experimentos, la temperatura se aumentó por etapas de 200 a 600 °C, mientras que las concentraciones de NO y de NH_3 se monitorizaron de forma continua mediante un analizador de gases NH_3 -NOx quimioluminiscentes Modelo 17C de Thermo Electron

Ejemplo comparativo: catalizadores de Fe al 3 % en peso-zeolita preparados mediante impregnación por humedad incipiente y su actividad de RCS

Se prepararon catalizadores de Fe al 3 %-zeolita mediante impregnación por humedad incipiente usando cantidades apropiadas de nitrato de hierro (Aldrich, 99,9 %) como precursor y HZSM5 (Si/Al = 15 y 500 m^2/g), HMOR (Si/Al = 10 y 400 m^2/g) o HBEA (Si/Al = 25 y 680 m^2/g), respectivamente, como soportes (Zeolyst International). Se secaron los catalizadores preparados en estufa a 120 °C durante 12 h y, finalmente, se calcinaron a 550 °C durante 5 h.

Actividad de RCS:

La actividad catalítica de catalizadores de Fe al 3 % en peso-zeolita a 200-600 °C se presenta en la Fig. 14 en función de la constante de velocidad k ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$). El catalizador de Fe-BEA alcanzó la máxima actividad a

aproximadamente 525 °C, mientras que los catalizadores de Fe-ZSM5 y Fe-MOR alcanzaron el máximo a aproximadamente 550 °C y 575 °C, respectivamente. Todos los catalizadores produjeron constante de velocidad de aproximadamente 1.400 cm³/g·s a sus respectivas temperaturas máximas. En comparación con el método de intercambio iónico presentado en la Fig. 10, los catalizadores de Fe-zeolita impregnados por humedad incipiente cambiaron el rendimiento a T_{máx} a temperaturas más altas, siendo los valores de las constantes de velocidad más bajos. Esto muestra que la actividad de RCS de los catalizadores de Fe-zeolita depende del método de preparación del catalizador.

Representación de la actividad catalítica

Tanto para los catalizadores de Cu-zeolita como de Fe-zeolita, la actividad catalítica se representa como la constante de velocidad de primer orden (cm³/g·s), dado que se sabe que la reacción de RCS es de primer orden con respecto al NO en condiciones de NH₃ estequiométricas [véase, por ejemplo, R. Q. Long *et al. J. Catal.* 196 (2000) 73, J. P. Chen *et al. J. Catal.* 125 (1990) 411, A. L. Kustov *et al. Appl. Catal. B* 58 (2005) 97, J. Due-Hansen *et al. J. Catal.* 251(2007) 459. J. Due-Hansen *et al. Appl. Catal. B* 66 (2006) 161].

Las constantes de velocidad de primer orden se obtuvieron a partir de la conversión del NO como:

$$k = - (F_{NO} / (m_{cat} \cdot C_{NO})) \ln (1-X) \quad (1)$$

donde F_{NO} indica la velocidad de alimentación molar de NO (mol/s), m_{cat}, la masa de catalizador, C_{NO} la concentración de NO (mol/cm³) del gas de entrada y X la conversión fraccional de NO.

Resultados y discusión - zeolitas de Cu

En la Fig. 1, se presentan las actividades de RCS de los catalizadores de Cu/zeolita a 400 °C en función de la carga de Cu. El aumento gradual de la carga de Cu mejoró la actividad de RCS, que alcanza un máximo, mientras que un aumento adicional de la carga de Cu conduce a una reducción gradual de la actividad de RCS. Se observaron un contenido óptimo de Cu al 4 % en peso para el catalizador de H-Mordenita (Cu-MOR) y Cu al 5 % en peso para los catalizadores de HZSM5 (Cu-ZSM5) y HBETA (Cu-BEA). Este contenido de Cu óptimo depende de varias propiedades como la proporción de Si/Al, la superficie y el tamaño de poro de las zeolitas para lograr la formación de la monocapa. Los catalizadores de Cu-MOR, Cu-ZSM5 y Cu-BEA optimizados mostraron valores de constantes de velocidad de 1.789, 1.448 y 1.275 cm³/g·s, respectivamente. Estos valores son más altos que los observados para los catalizadores industriales de V₂O₅/W/O₃-TiO₂ (500 cm³/g·s) y los catalizadores de V₂O₅/ZrO₂ sulfatado (430 cm³/g·s) a 400 °C [J. Due-Hansen *et al. J. Catal.* 251 (2007) 459].

Se presentó la influencia de la proporción de Si/Al de H-MORDENITA en la actividad de RCS (G. G. Park *et al.*, "Microporous and Mesoporous Materials", 48 (2001) 337-343) para los catalizadores de zeolita de tipo mordenita que tienen una proporción de Si/Al de 5, 10 y 20). Se encontró que la actividad de RCS del catalizador a 200 °C era casi constante (70 %) para CUHM5 y CUHM10, mientras que el catalizador de CUHM20 solo mostró una conversión del 35 % a 200 °C. Por lo tanto, parece haber una reducción gradual de la actividad de RCS pasando de una proporción de Si/Al de 5 a 20.

Se calcinaron en aire las muestras preparadas por impregnación. Tras la calcinación, existía más cobre en forma de óxido de cobre e iones cúpricos en las cubiertas exteriores de los cristales de zeolita. La espectroscopia EPR se ha usado ampliamente para examinar el entorno estructural de los sitios paramagnéticos de cobre en zeolitas. La Fig. 2 muestra los espectros de EPR de los catalizadores de Cu/zeolita óptimos a temperatura ambiente. En estos catalizadores, las especies de Cu²⁺ se consideran responsables de la contribución dominante a los espectros. Los catalizadores mostraron señales isotrópicas en el espectro EPR a temperatura ambiente, sin división de Cu²⁺ resoluble. Este comportamiento es característico de las especies de Cu²⁺ en las cavidades de la zeolita [A. V. Kucherov *et al.*, *J. Catal.* 157 (1995) 603].

H₂-TPR se usa con frecuencia para estudiar la propiedad redox de los catalizadores de óxido de metal. En la Fig. 3, se muestran los patrones de TPR de los catalizadores de Cu/zeolita óptimos. Los catalizadores de Cu/zeolita recién preparados mostraron un pico mayor a aproximadamente 200 °C y un pico de hombro a 280 °C y 431 °C para Cu-ZSM5 y Cu-BEA, respectivamente. Antes de proceder con la asignación de estos picos a un proceso de reducción y especies de Cu²⁺ específicos, primero se considera la cantidad de H₂ consumido (H₂/Cu). Los valores de la proporción de H₂/Cu, medidos mediante integración de la zona de las señales de TPR, se presentan en la Tabla 1. El valor de esta proporción para las muestras de Cu/zeolita recién preparadas es muy próximo a 1, lo que sugiere que el cobre está presente principalmente como Cu²⁺ en los materiales de partida.

Tabla 1: H₂-TPR de catalizadores de Cu-zeolita

Catalizador	Proporción de H ₂ /Cu		Temp. de reducción. T _{máx} (°C)	
	Recién preparado	Dopado con K ¹	Recién preparado	Dopado con K ¹
Cu-MOR	1,00	0,96	210	203
Cu-BEA	0,95	0,93	431	429
Cu-ZSM5	1,00	0,92	280	274

¹Los catalizadores dopados con K se preparan con 500 μmol/g de potasio

5 El óxido de cobre a granel solo presenta un pico de TPR atribuido a la reducción directa de los iones de Cu²⁺ en Cu⁰ [Á. Szegedi *et al. Appl. Catal. A* 272 (2004) 257, B. Wichterlova *et al. Appl. Catal. A* 103 (1993) 269, M. Richter *et al. Appl. Catal. B* 73 (2007) 269]. El cobre soportado en óxido muestra un comportamiento de reducción análogo [A. Szegedi *et al. Appl. Catal. A* 272 (2004) 257]. Sin embargo, en el caso de las zeolitas, a menudo se observa una reducción de dos etapas (Cu²⁺ en Cu⁺ seguido de Cu⁺ en Cu⁰). Se ha informado de patrones similares en general a los de la presente invención para Cu-BEA [R. Kefirov *et al. Micropor. Mesopor. Mater* 116 (2008) 180] y Cu-ZSM-5 [C. Torre-Abreu *et al. Catal. Today* 54 (1999) 407, M. F. Ribeiro *et al. Appl. Catal. B* 70 (2007) 384, M. J. Jia *et al. J. Mol. Catal. A* 185 (2002) 151]. En general, la temperatura de reducción depende de la interacción de CuO con el soporte. El pico pronunciado de reducción de baja temperatura se ha asignado a la reducción de los agregados de CuO altamente dispersos de los iones de Cu (II) en Cu (I), y el segundo pico de hombro, a la reducción de las especies de Cu (I) que interactúan fuertemente con los sitios de intercambio de la zeolita [B. Coq *et al. Appl. Catal. B* 6 (1995) 271.]. Sin embargo, el catalizador de Cu-MOR solo mostró un pico de reducción de baja temperatura a 210 °C, que podría indicar la reducción directa de los iones de Cu²⁺ en Cu⁰. También se ha observado la reducción de una etapa de los iones de Cu²⁺ en Cu⁰ en otras zeolitas con Cu [S. Kieger *et al. J. Catal.* 183 (1999) 267, W. Grünert *et al. J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10832].

20 El NH₃-TPD es un método usado frecuentemente para determinar la acidez de la superficie de los catalizadores sólidos, así como la distribución de la fuerza del ácido. La Fig. 4 muestra los perfiles de NH₃-TPD de zeolitas puras y catalizadores de Cu/zeolita en el intervalo de temperaturas de 100 a 800 °C. Los resultados de las mediciones de NH₃-TPD se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2 - Composición de los catalizadores y NH₃-TPD de catalizadores de Cu/Zeolita

Catalizador	Si/Al	% en peso de Cu	K/Cu	Cu/Al	Acidez		
					zeolita	Cu-zeolita	Dopado con K ¹
Cu-MOR	10	4,0	0,80	0,44	1418	1908	1064
Cu-ZSM5	15	5,0	0,64	0,78	1062	1408	823
Cu-BEA	25	5,0	0,64	1,26	1008	1702	1028

¹Los catalizadores dopados con K se preparan con 500 μmol/g de potasio

30 En general, las zeolitas puras mostraron dos regiones de desorción de amoníaco; una debida a la fuerza débil del ácido y la otra debida a la fuerza moderada del ácido. Los sitios de ácido débil se observaron a temperaturas inferiores de aproximadamente 200 °C, mientras que los sitios de ácido moderado se observaron entre 400-500 °C. La acidez total de las zeolitas puras sigue el orden MOR>ZSM5>BEA. Después de la impregnación de Cu en zeolitas, se observaron dos picos de desorción adicionales entre el sitio de ácido débil y moderada, desplazando el pico de desorción del sitio de ácido moderado a alta temperatura, mientras que el sitio de ácido débil se mantenía en la misma posición. Los picos de desorción adicionales son el resultado de la descomposición del complejo de cobre y amoníaco a aproximadamente 320 °C [A. V. Salker *et al. Appl. Cat A* 203 (2000) 221].

35 De acuerdo con los resultados de amoníaco-TPD (Tabla 2), la acidez total de las zeolitas con Cu es: Cu-MOR>Cu-BEA>Cu-ZSM5. La introducción del Cu conduce a un aumento de la cantidad total del amoníaco desorbido. La diferencia entre las cantidades de NH₃ desorbidas de Cu/zeolita y la zeolita correspondiente se atribuye a la formación de complejos mediante la interacción entre moléculas de amoníaco y cationes de cobre. Si este valor se normaliza con respecto al contenido de cobre, proporcionaría información sobre la estequiometría media de la adsorción de NH₃ sobre las especies de cobre. La proporción de ΔNH₃/Cu de los catalizadores es: Cu-BEA (0,88)>Cu-MOR (0,78)>Cu-ZSM5 (0,44). El aumento de la desorción de NH₃ observada en Cu-BEA en comparación con la del catalizador de Cu-MOR y de Cu-ZSM5 se podría deber al gran tamaño de poro. Se espera que las zeolitas de poro grande tengan mejor accesibilidad de las especies de Cu que se encuentran más disponibles para la adsorción del amoníaco.

En la Fig. 5, se muestra la actividad frente a la temperatura de los catalizadores de Cu-MOR, Cu-ZSM5 y Cu-BEA a diversas cargas de potasio. Los catalizadores de Cu-MOR, Cu-ZSM5 y Cu-BEA mostraron valores de constantes de velocidad máxima de 2.542, 2.315 y 2.646 a su $T_{m\acute{a}x}$ de 425, 450 y 500 °C, respectivamente. Todos los catalizadores mostraron constantes de velocidad altas a las diferentes $T_{m\acute{a}x}$. La diferente $T_{m\acute{a}x}$, presentada durante la RCS de NO, parece ser una función de la facilidad de reducción del óxido de cobre durante el ciclo de reducción (Tabla 1). Los catalizadores de Cu-MOR, Cu-ZSM5 y Cu-BEA mostraron temperaturas máximas de reducción a 210, 280 y 429 °C, respectivamente. Esta tendencia podría ser la razón de la variación en $T_{m\acute{a}x}$. Independientemente de la $T_{m\acute{a}x}$ obtenida, las constantes de velocidad observadas en estas Cu/zeolitas son mucho más altas que las obtenidas para los catalizadores comerciales a base de vanadio.

Los catalizadores intoxicados con potasio mostraron una reducción de la actividad de RCS con el aumento de las relaciones molares de K/Cu. A una baja relación molar de K/Cu de hasta 0,20, esencialmente no se observó ninguna influencia sobre la actividad de RCS y solo mediante un aumento adicional de la concentración de potasio, se observó una ligera reducción de la actividad. El rendimiento superior de estos catalizadores se puede observar incluso a altas concentraciones de potasio, mientras que los catalizadores convencionales como, por ejemplo, V_2O_5/WO_3-TiO_2 , V_2O_5/ZrO_2 sulfatado y V_2O_5/WO_3-ZrO_2 se intoxican gravemente a una proporción molar de K/V de 0,3, donde los hidroxí-vanadatos activos se transfieren a vanadatos de potasio [J. P. Chen *et al. J. Catal.* 125 (1990) 411, J. Due-Hansen *et al. J. Catal.* 251 10 (2007) 459, Y. Zheng *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 941, A. L. Kustov *et al. Appl. Catal. B* 58 (2008) 97].

En la Fig. 6, se muestra la actividad relativa de los catalizadores de Cu/zeolitas y de VWT con diferentes cargas de potasio a 400 °C. Todos los catalizadores de Cu/zeolita mostraron una actividad relativa similar del 90 % a una carga de 100 $\mu\text{mol/g}$ de potasio, mientras que el catalizador de VWT solo funcionó al 40 %. Tras un aumento adicional de la concentración de potasio, los catalizadores de Cu-zeolitas experimentaron un ligero descenso de la actividad relativa en el orden de Cu-MOR < Cu-BEA < Cu-ZSM5, mientras que el catalizador de VWT se desactivó seriamente.

Los catalizadores de V_2O_5/TiO_2 intoxicados con potasio pueden cambiar las propiedades redox y ácidas. Kamata *et al.* [H. Kamata *et al. J. Mol. Catal. A* 139 (1999) 189.] realizaron un estudio de espectroscopia de infrarrojos, que mostró que la adición de K_2O al catalizador modificó la estructura de las especies de vanadio de la superficie. El K_2O añadido al catalizador también podría reaccionar parcialmente con V_2O_5 para formar KVO_3 . También se ha demostrado que K_2O se coordina directamente con la fase de óxido de vanadio de la superficie [G. Deo, I. E. Wachs, *J. Catal.* 146 (1994) 335, J. P. Dunn *et al. J. Catal.* 181 (1999) 233.]. La adición progresiva de K_2O a catalizador de V_2O_5/TiO_2 titula gradualmente los sitios de óxido de vanadio de la superficie. Varios autores [J. P. Chen *et al. J. Catal.* 125 (1990) 411, H. Kamata *et al. J. Mol. Catal. A* 139 (1999) 189, D. A. Bulushev *et al. Langmuir* 17 (2001) 5276] han publicado el efecto de los metales alcalinos en la actividad de los catalizadores de V_2O_5/TiO_2 . La mayoría de ellos concluyen que los aditivos venenosos están afectando a los sitios de ácido de Brønsted que son responsables de la adsorción del amoníaco, reduciendo así tanto su número como su actividad en la reducción de los NO. Para el catalizador comercial de vanadio, la intoxicación de potasio es muy importante debido al cambio de la fase activa de vanadio y a la pérdida de sitios de ácido de Brønsted.

Cuando se dopan los catalizadores de Cu/zeolitas con potasio (500 $\mu\text{mol/g}$), se produce una ligera disminución de la actividad catalítica. La caracterización detallada de estos catalizadores de Cu/zeolita desactivados con técnicas de EPR, H_2 -TPD y NH_3 -TPD podría dar más información sobre la causa real de la desactivación. La Fig. 7 muestra los espectros de EPR de los catalizadores de K-Cu/zeolita a temperatura ambiente. Los catalizadores mostraron especies de Cu^{2+} , incluso después de la desactivación, lo que indica que las especies de cobre no se alteran debido a la presencia de potasio.

La Fig. 8 muestra los patrones de H_2 -TPR de catalizadores de Cu/zeolita dopados con potasio. Los catalizadores dopados con potasio y los recién preparados parecían muy similares, a excepción de un ligero cambio en las temperaturas de reducción. En la Tabla 1, se presentan los valores de la proporción de H_2/Cu . El valor de esta proporción para las muestras de Cu/zeolita dopadas con potasio se aproxima mucho a 1, lo que sugiere que todavía hay cobre en forma de Cu^{2+} antes de la reducción. Esto podría indicar, además, que las propiedades redox de los catalizadores de Cu/zeolita no se alteran.

La Fig. 4 muestra los perfiles de NH_3 -TPD también para los catalizadores de Cu/zeolita dopados con potasio. Las intensidades de los picos se redujeron ligeramente y la posición de $T_{m\acute{a}x}$ del sitio de ácido moderado se desplazó a una temperatura inferior en comparación con los catalizadores recién preparados. Esto indica que hay una reducción del número de sitios ácidos y de la fuerza del ácido. La acidez de los catalizadores intoxicados con potasio fue: Cu-MOR > Cu-BEA > Cu-ZSM5. Incluso a altas cargas de potasio (K/Cu de 0,80 o 0,64), los catalizadores mostraron una acidez superficial significativa, mientras que los catalizadores de óxido de metal soportado en V_2O_5 pierden los sitios ácidos superficiales a una proporción de K/V de 0,3 [J. P. Chen *et al. J. Catal.* 125 (1990) 411, J. Due-Hansen *et al. J. Catal.* 251 (2007) 459, Y. Zheng *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 941, A. L. Kustov *et al. Appl. Catal. B* 58 (2008) 97]. Este aumento del doble de la resistividad del potasio se debe muy probablemente a las propiedades únicas de soporte de las zeolitas con altas superficie y acidez en comparación con los portadores de óxido de metal convencionales. Al dopar todos los catalizadores con una cantidad similar de potasio (500 $\mu\text{mol/g}$), se encontró una pérdida de 844, 674 y 585 $\mu\text{mol/g}$ de sitios ácidos en los catalizadores de Cu-MOR, Cu-BEA y Cu-ZSM5,

respectivamente. La titulación de los sitios ácidos con el potasio es directamente proporcional a la acidez superficial inicial del catalizador. Por lo tanto, los metales con actividad de RCS sobre zeolitas se podrían proteger bien de la intoxicación del potasio mediante los numerosos sitios ácidos del portador que atrae las sales de potasio.

5 Resultados y discusión - zeolitas con Fe (no forma parte de la presente invención)

La Tabla 3 muestra el contenido de Fe de la superficie de los catalizadores medido mediante análisis EDX. Los catalizadores de Fe-MOR, Fe-ZSM5 y Fe-BEA resultaron tener una composición de Fe del 3,0, 3,2 y 5,6 % en peso, respectivamente. En general, la capacidad de intercambio de metales de una zeolita es función tanto de la proporción de Si/Al, como de la superficie y del tamaño de poro [S. S. R. Putluru *et al. Appl. Catal. B* 97 (2010) 333]. Los cationes de Fe de las zeolitas intercambiadas con hierro se encuentran en sitios insaturados de coordinación que son accesibles para los gases reactivos, estando los cationes estabilizados en ambientes específicos y estados de oxidación que pueden ser esenciales para la actividad catalítica. Por consiguiente, es importante caracterizar el ambiente electrónico local de las zeolitas intercambiadas con Fe. La espectroscopia de EPR permite examinar dichos ambientes, y se ha usado en el presente documento para sondear el hierro (Fe^{2+} , d^6 ; Fe^{3+} , d^5) intercambiado en las zeolitas.

Tabla 3. Resultados de la caracterización de los catalizadores de Fe-Zeolita

Catalizador	Si/Al	% en peso de Fe^{2+}	K/Fe	Fe/Al	zeolita	Acidez de Fe-zeolita	Dopado con K^1
Fe-MOR	10	3,0	0,93	0,38	1418	1837	905
Fe-ZSM5	15	3,2	0,87	0,58	1062	1286	660
Fe-BEA	25	5,6	0,49	1,60	1008	1242	637

¹Los catalizadores dopados con K se preparan con 500 $\mu\text{mol/g}$ de potasio
²Contenido de Fe medido mediante análisis de EDX

Los espectros de EPR de banda X de las zeolitas que contienen Fe^{3+} suelen consistir en tres señales diferentes: una señal pronunciada con $g = 4,3$, una señal ancha con $g = 2,0$ - $2,3$ y una señal muy pronunciada con $g = 2,0$ [M. Schwidder *et al. J. Catal.* 231 (2005) 314-330, D. Goldfarb *et al. J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6344]. Las asignaciones comúnmente aceptadas de las tres señales son: hierro del marco (iones de Fe^{3+} de estructura reticular tetrahédrica), grupo de óxido de hierro con Fe^{3+} vecinos y grupos de óxido de hierro en los sitios de intercambio catiónico (iones de Fe^{3+} aislados u oligómeros de FeO_x), respectivamente. La Fig. 9 muestra los espectros de EPR de los catalizadores de Fe-zeolita preparados registrados a temperatura ambiente. Todos los catalizadores mostraron absorbancia relativamente baja en campo bajo de $g = 4,3$, y dominaron con señales de Fe^{3+} de $g = 2,0$ - $2,3$ y $g = 2,0$. Esto sugiere que una cantidad significativa del Fe se dispersó en forma de Fe^{3+} aislados y Fe^{3+} vecinos, y solo una pequeña cantidad estaba presente como hierro del marco. Especialmente, el pico pronunciado a $g = 2,0$ - $2,3$ del catalizador de Fe-MOR podría indicar grupos de óxido de hierro dominantes con Fe^{3+} vecinos. Los catalizadores dopados con potasio mostraron patrones similares, lo que sugiere que la interacción del potasio con el hierro fue baja (si es que hubo alguna).

En la Fig. 10, se presenta la actividad catalítica de los catalizadores de Fe-zeolita sin dopar y dopados con potasio a temperatura de 200 a 600 $^{\circ}\text{C}$ en función de la constante de velocidad k ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$). El catalizador de Fe-BEA alcanzó la actividad máxima a aproximadamente 500 $^{\circ}\text{C}$, mientras que los catalizadores de Fe-ZSM5 y Fe-MOR alcanzaron el máximo a aproximadamente 525 $^{\circ}\text{C}$, produciendo una constante de velocidad de aproximadamente 1.600 $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$ por encima de 450 $^{\circ}\text{C}$. Estas actividades a $T_{\text{máx}}$ fueron más altas que las obtenidas con los catalizadores comerciales de vanadio en condiciones de reacción óptimas (es decir, a 420 $^{\circ}\text{C}$) [A. L. Kustov *et al. Appl. Catal. B* 58 (2005) 97, J. Due-Hansen *et al. J. Catal.* 251(2007) 459, J. Due-Hansen *et al. Appl. Catal. B* 66 (2006) 161]. En general, los catalizadores de Fe-zeolita obtienen su actividad máxima en un amplio intervalo de temperaturas de entre 425-575 $^{\circ}\text{C}$, mientras que las formulaciones a base de vanadio funcionan mejor en un intervalo de temperaturas mucho menor, de 375 a 425 $^{\circ}\text{C}$. Por consiguiente, los catalizadores de Fe-zeolita con alta actividad y un intervalo más amplio de temperaturas de funcionamiento también podrían tener aplicación en el campo de la automoción.

Los catalizadores de Fe-zeolita dopados con potasio con una concentración máxima de potasio de 500 $\mu\text{mol/g}$ de catalizador mostraron una reducción de la actividad catalítica en comparación con la de los catalizadores recién preparados en el orden: K-Fe-MOR (780 $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$)>K-Fe-ZSM5 (680 $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$)>K-Fe-BEA (300 $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$) a 525 $^{\circ}\text{C}$. La Fig. 11 muestra la actividad relativa de catalizadores de Fe-zeolita dopados con potasio y el catalizador comercial de vanadio con diferentes cargas de potasio a 400 $^{\circ}\text{C}$, que es una temperatura normal de funcionamiento de las unidades de RCS estacionarias comerciales. Se observó que, con el aumento de la concentración de potasio de 0 a 500 $\mu\text{mol/g}$, se produjo una reducción gradual de la actividad relativa de los catalizadores de Fe-zeolita, mientras que el catalizador comercial de VWT se desactivó rápidamente, incluso a una concentración de potasio inferior. Por lo tanto, con 100 $\mu\text{mol/g}$ de carga de potasio, los catalizadores de Fe-zeolita siguieron mostrando aproximadamente el 90 % (o más) de su actividad original, mientras que la actividad del catalizador comercial de VWT había

disminuido en un 60 %. Tras un aumento adicional de la concentración de potasio, Fe-MOR y Fe-ZSM5 mantuvieron una resistividad alcalina superior en comparación con la de Fe-BEA que, sin embargo, siguió funcionando significativamente mejor que el catalizador comercial de VWT, que solo mantuvo aproximadamente el 10 % de su actividad en estas condiciones de reacción. No se realizaron estudios complementarios de actividad con gas de reacción que contiene SO₂ con los catalizadores de Fe-zeolita, pues la biomasa (por ejemplo, paja o virutas de madera) contiene una concentración muy baja de azufre [N. Afgan *et al. Int. J. Sustain. Energy.* 26 (2007) 179].

La RCS de los NO con amoníaco es una reacción viable en un catalizador que tiene propiedades rédox y ácidas óptimas. La diferencia en las propiedades ácidas y rédox de los catalizadores recién preparados y los catalizadores intoxicados con potasio podría dar una visión más clara acerca de la desactivación observada del catalizador. NH₃-TPD es un método usado con frecuencia para determinar la acidez de la superficie de los catalizadores sólidos, así como la distribución de la fuerza del ácido [S. S. R. Putluru *et al. Appl. Catal. B* 97 (2010) 333, G. I. Kapustin *et al. Appl. Catal. B* 42 (1988) 240]. En la Tabla 3, se presentan la acidez de la superficie de las zeolitas, los catalizadores de Fe-zeolita y los catalizadores de Fe-zeolita dopados con potasio. La acidez de las zeolitas puras resultó tener el orden de MOR>ZSM5>BEA. Este orden también se mantuvo tras el intercambio de Fe en las zeolitas, donde la acidez aumentó todavía más, en aproximadamente un 20 %. Debido a la pronunciada acidez procedente del soporte, hay prometedores materiales de eliminación de ácido para las aplicaciones de RCS resistentes a metales alcalinos.

Como era de esperar, la acidez de los catalizadores intoxicados con potasio también resultó estar en el orden de K-Fe-MOR>K-Fe-ZSM5>K-Fe-BEA. Sin embargo, tras el dopaje con potasio (500 µmol/g de catalizador), los catalizadores de Fe-MOR, Fe-ZSM5 y Fe-BEA perdieron sitios ácidos de la superficie de 932, 626 y 605 µmol/g de catalizador, respectivamente, correspondientes a aproximadamente la mitad de los sitios ácidos. Por lo tanto, en general, los catalizadores de Fe-zeolita mantuvieron una acidez superficial apreciable también a altas concentraciones de potasio. En comparación, el catalizador comercial de vanadio perdió todos los sitios ácidos superficiales, incluso a baja concentración de potasio, de 100 µmol/g de catalizador [A. L. Kustov *et al. Appl. Catal. B* 58 (2005) 97, J. Due-Hansen *et al. J. Catal.* 251(2007) 459, J. Due-Hansen *et al. Appl. Catal. B* 66 (2006) 161]. Esta resistividad superior al potasio es directamente proporcional a la superficie y acidez elevadas de los soportes de zeolita en comparación con las de los óxidos metálicos convencionales como, por ejemplo, ZrO₂ y TiO₂, ya que estas características permiten a los metales con actividad de RCS protegerse bien de las intoxicaciones por potasio mediante la exposición de los sitios ácidos densos como receptores.

La Fig. 12 muestra perfiles de NH₃-TPD de los catalizadores de zeolitas, Fe-zeolitas y K-Fe-zeolita en el intervalo de temperaturas de 100-750 °C. Todos los catalizadores mostraron dos perfiles de desorción: uno debido a la fuerza moderada del ácido (T_{máx} de entre 350 y 600 °C) y otro debido a la fuerza débil del ácido (T_{máx} de aproximadamente 200 °C). De acuerdo con la literatura, el pico de entre 350-600 °C corresponde al NH₃ fuertemente adsorbido en sitios de ácido fuerte (Brønsted y/o Lewis) [G. I. Kapustin *et al. Appl. Catal. B* 42 (1988) 240, L. J. Lobree *et al. J. Catal.* 186 (1999) 242, I. Melian-Cabrera *et al. J. Catal.* 238 (2006) 250]. El pico a aproximadamente 200 °C se ha atribuido al NH₃ débilmente adsorbido en sitios de ácidos de Brønsted [G. I. Kapustin *et al. Appl. Catal. B* 42 (1988) 240, L. J. Lobree *et al. J. Catal.* 186 (1999) 242] o Al de fuera del marco [L. J. Lobree *et al. J. Catal.* 186 (1999) 242]. Los patrones de TPD de los soportes de zeolita puros tienen un sitio de ácido débil con un perfil más limitado e intenso que el de los sitios de ácido moderado con el perfil más amplio. Tras el intercambio del Fe, las intensidades de los picos de los sitios de ácido moderado se aumentan, mientras que las intensidades de los picos de los sitios de ácido débil permanecen más o menos sin cambios. Tras el dopaje con 500 µmol/g de potasio, los sitios de ácido moderado disminuyen drásticamente, como era de esperar, y los sitios de ácido débil solo se vieron afectados ligeramente. Esto indica claramente que el potasio está atacando preferentemente los sitios de ácido moderado, y solo moderadamente a los sitios de ácido débil.

También se caracterizaron las propiedades rédox de los catalizadores de Fe-zeolita y de K-Fe-zeolita mediante el método de H₂-TPR. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 13. La reducción de las especies de Fe en las Fe-zeolitas se inició a 200 °C y continuó hasta 1.000 °C con perfiles ampliamente divididos en tres regiones; región de reducción a baja temperatura de entre 200-400 °C, región de reducción de temperatura media de entre 500-700 °C y región de reducción de alta temperatura por encima de 800 °C. El pico de reducción de baja temperatura se puede atribuir a la reducción de las especies de Fe³⁺ en Fe²⁺, donde Fe³⁺ se encuentra en los sitios de ácidos de Brønsted de la zeolita, como también se informa sobre Fe-ZSM5 [R. Q. Long *et al. J. Catal.* 207 (2002) 274.]. Esta región tuvo un pico de reducción intensa y un pequeño pico de hombro en Fe-MOR correspondiente a la reducción de las especies de hierro en dos sitios diferentes, como también se ha observado en los catalizadores de Fe-MOR preparados a partir de FeCl₂ [I. Melian-Cabrera *et al. J. Catal.* 238 (2006) 250]. El pico de reducción de temperatura media correspondió a los pequeños nanogrupos de reducción de Fe₃O₄ en FeO y el pico de reducción de alta temperatura de Fe²⁺ en Fe⁰, junto con el colapso del marco de zeolita [A. Guzman-Vargas *et al. Appl. Catal. B* 42 (2003) 369]. Como se evidencia en la Fig. 13, los perfiles de H₂-TPR de la Fe-zeolita cambiaron ligeramente con el tipo de soporte y la cantidad de contenido de Fe. Por otra parte, los catalizadores dopados con potasio mostraron perfiles de TPR similares a los de los catalizadores de Fe-zeolita recién preparados, a excepción de un pequeño cambio en el pico de reducción de alta temperatura del catalizador de K-Fe-BEA. En el presente documento, la posición del pico cambió de 850 °C a 550 °C tras el dopaje con el potasio, posiblemente debido a la reducción del ferrato de potasio formado o hierro que contiene potasio. Ya se había informado con anterioridad que las sustancias

de hierro que contienen potasio se reducen a temperaturas de entre 600-700 °C [S. C. Ndlela *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2122]. No se observó la formación de ferrato de potasio en Fe-MOR ni Fe-ZSM5, lo más probable debido a que el soporte tiene suficientes sitios ácidos para acoger al potasio, protegiendo así al Fe activo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para proporcionar un catalizador de Cu-zeolita, que consiste en las siguientes etapas:
 - 5 a) tratar el soporte de zeolita con una solución de un precursor de Cu, usando el método de impregnación por humedad incipiente y un precursor de Cu adecuado, seguido de
 - b) secar el precatalizador de zeolita obtenido a 120 °C durante 12 horas seguido de calcinación a 500 °C durante 5 horas, generando de ese modo el catalizador final,
- 10 en el que dicho precursor de Cu es nitrato de cobre, el soporte de zeolita es H-MORDENITA, que tiene una proporción de SiO₂/Al₂O₃ de entre 5 y 40, y en el que dicho catalizador comprende un 3-6 % p/p de Cu.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el precursor de Cu es nitrato de cobre (Aldrich, 99,99 %).
- 15 3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el soporte de zeolita es H-MORDENITA (400 m²/g).
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el soporte de zeolita es H-MORDENITA (400 m²/g) obtenida mediante la protonación del soporte de zeolita de amoníaco de forma CBV21A de
20 Zeolyst International mediante métodos habituales.
5. Un catalizador de zeolita que se puede obtener mediante un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 25 6. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 5 que comprende un 4 % en peso de Cu.
7. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en el que el catalizador tiene forma de monolito, pieza extruida, perla, placa, lámina o tela fibrosa.
- 30 8. Uso de un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 en la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco de gases procedentes del quemado de biomasa, combustible fósil combinado con biomasa o procedente de unidades de incineración de residuos a una temperatura de 320 a 550 °C.
- 35 9. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dichos gases contienen entre un 10 y un 15 % de H₂O.

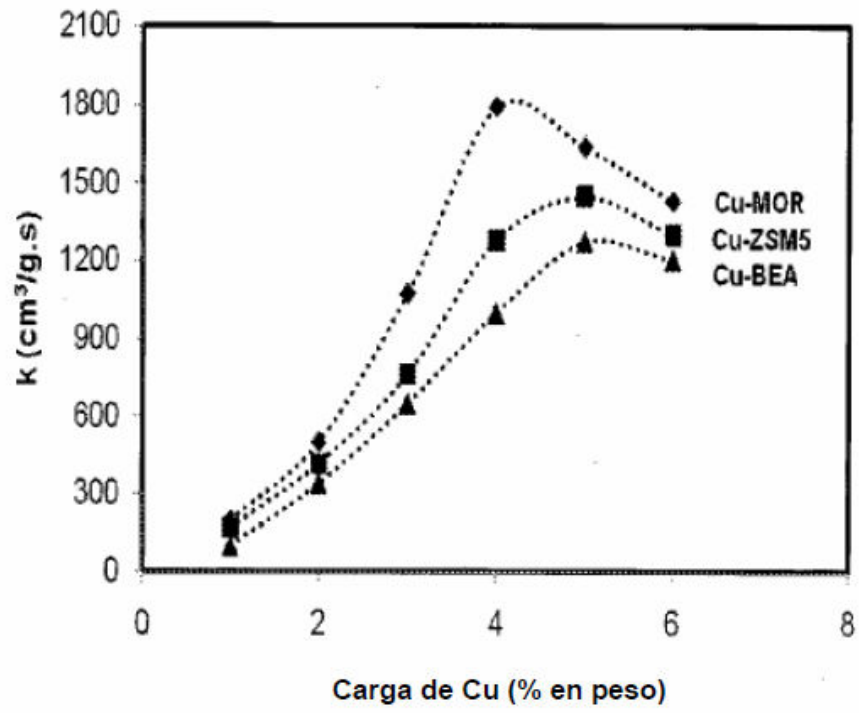


Fig. 1

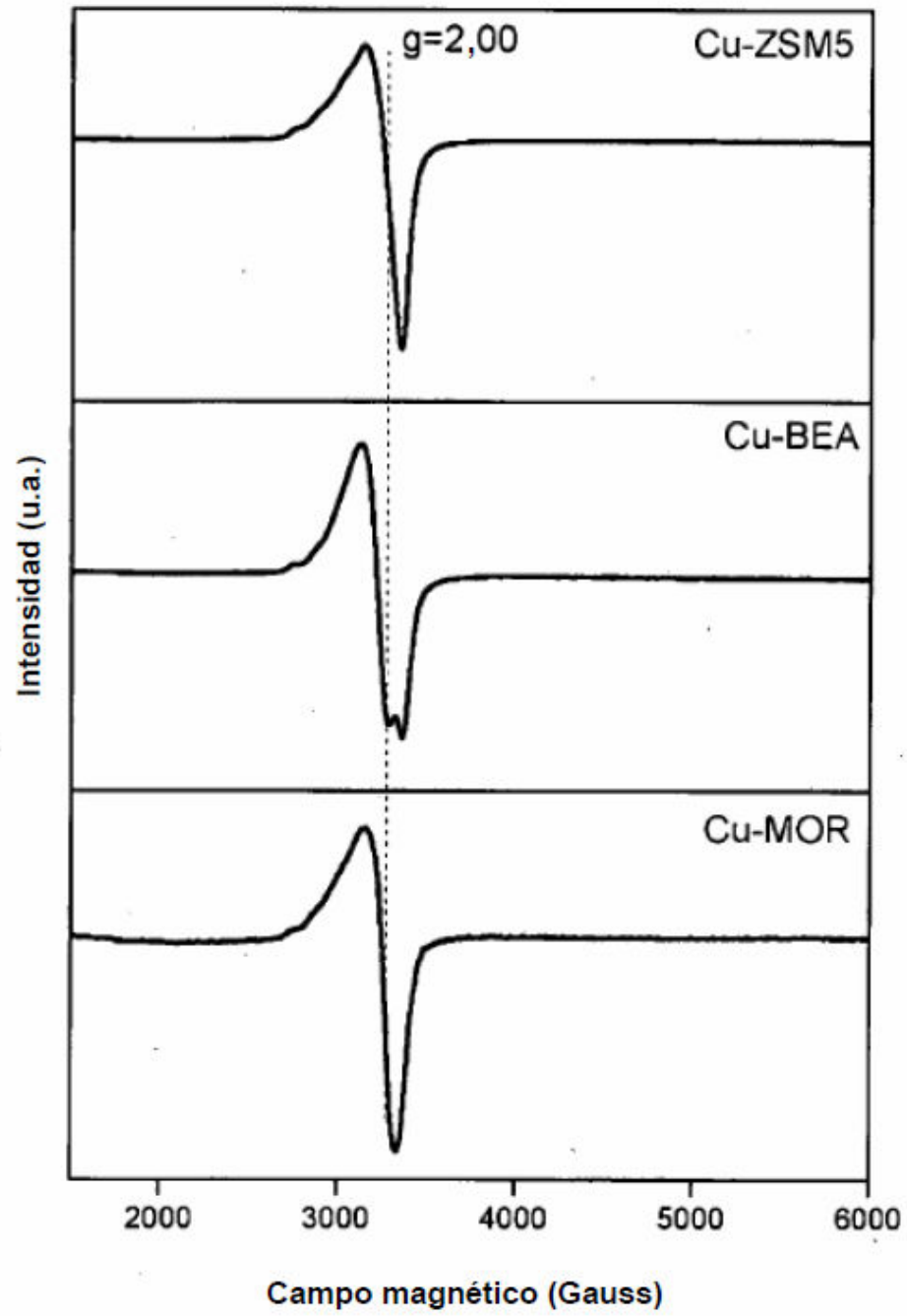


Fig. 2

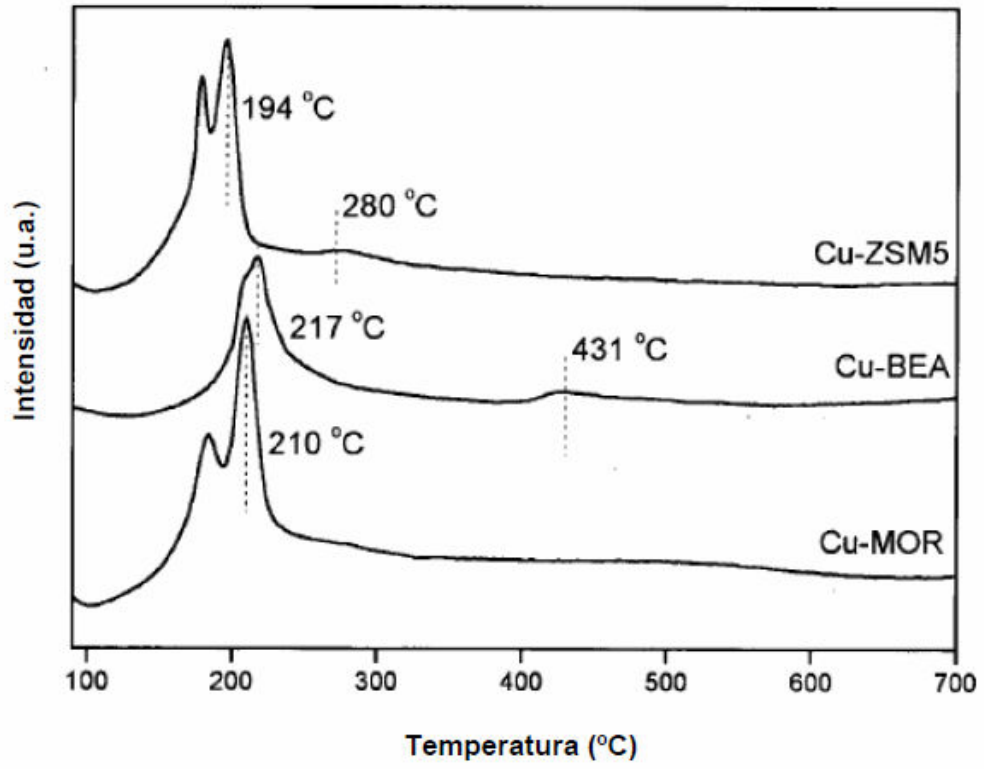


Fig. 3

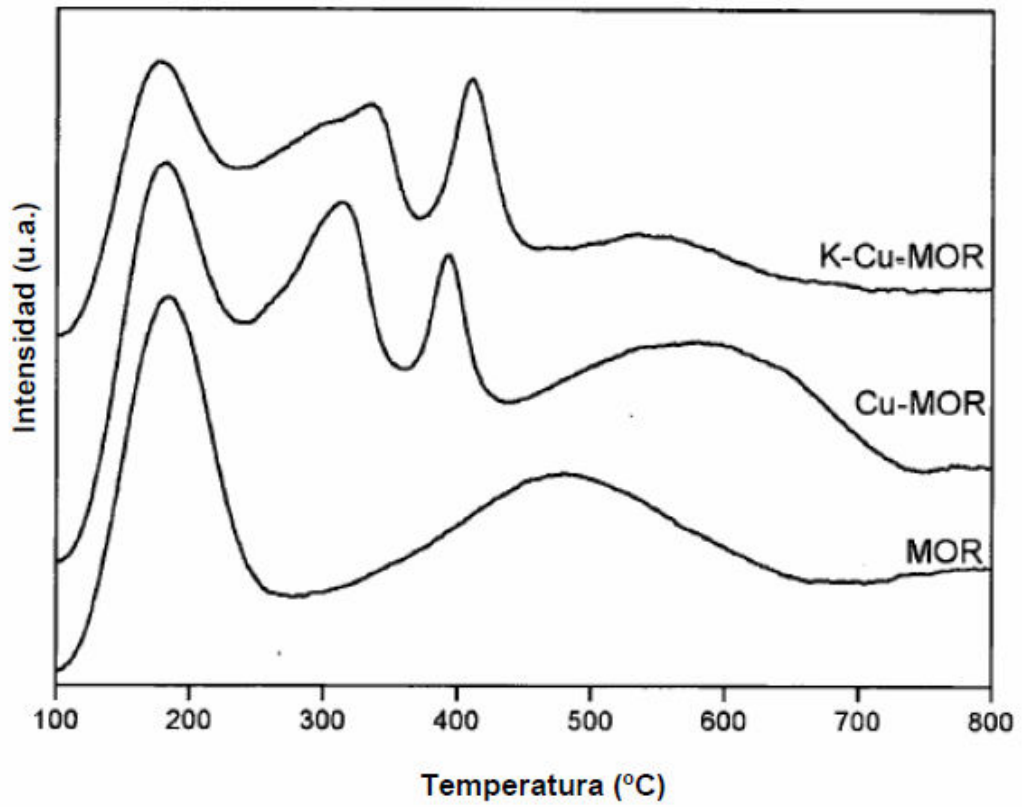


Fig. 4a

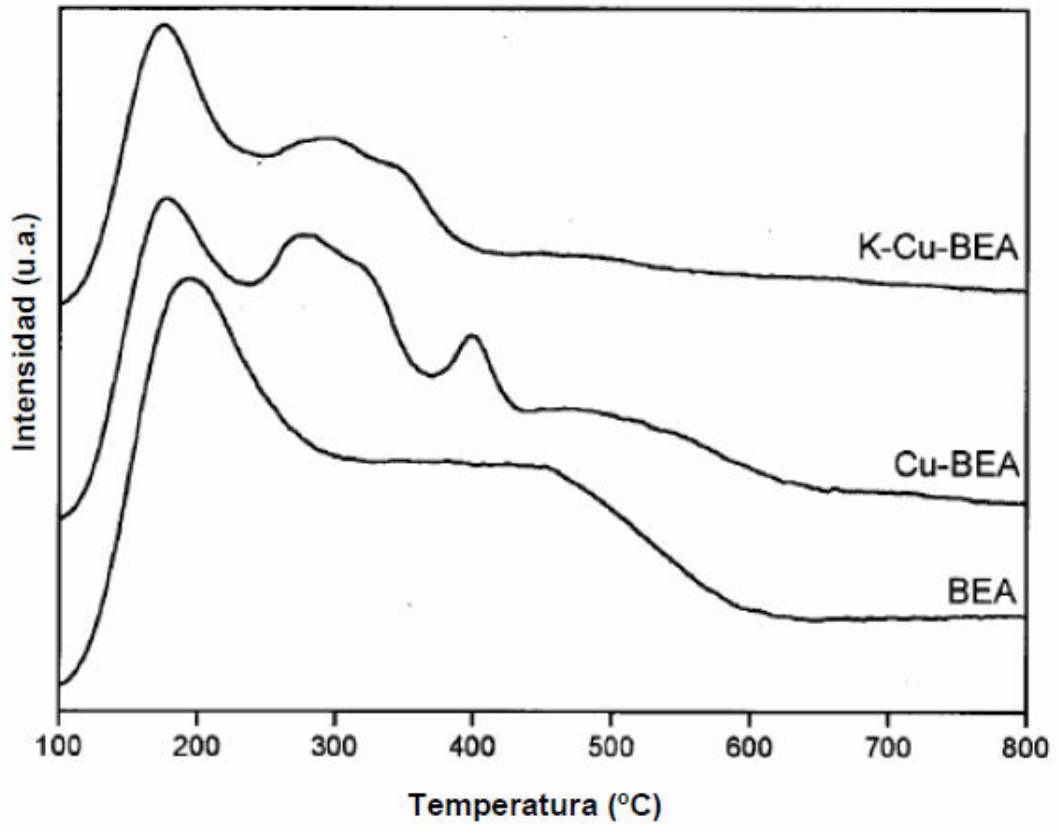


Fig. 4b

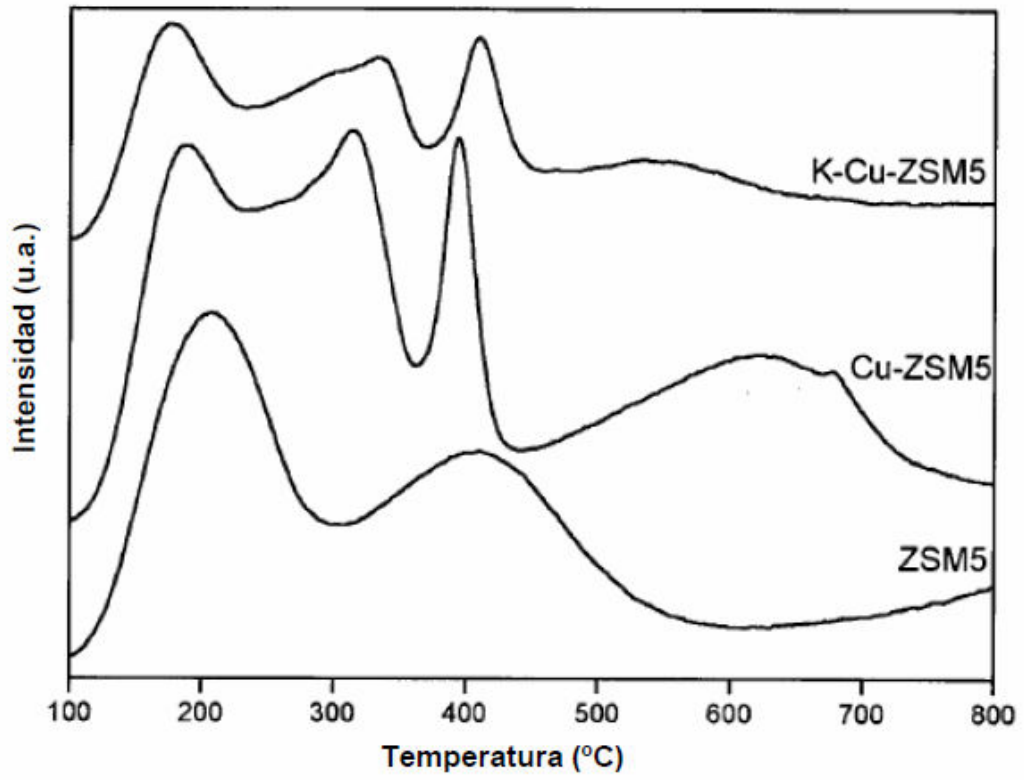


Fig. 4c

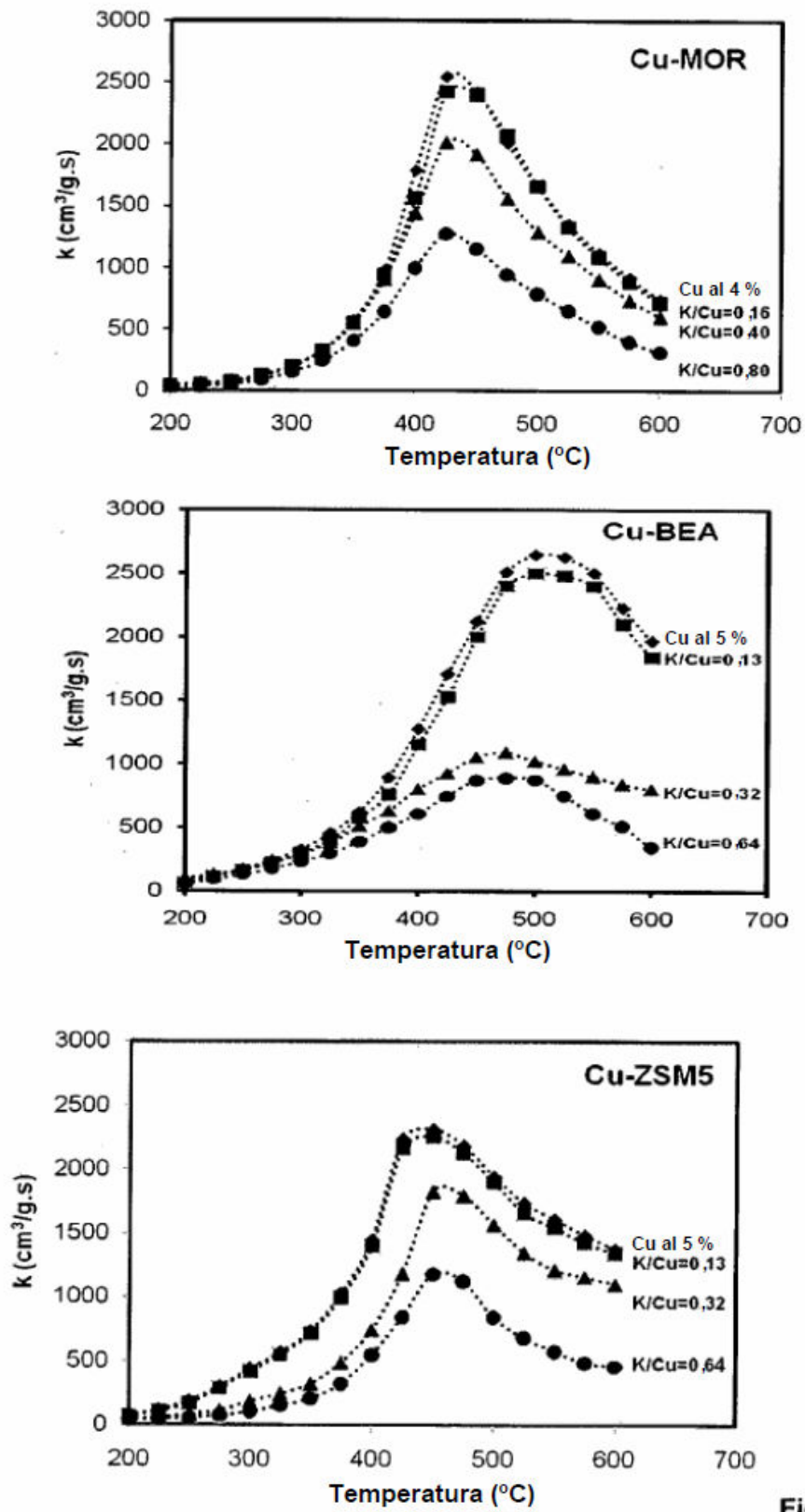


Fig. 5

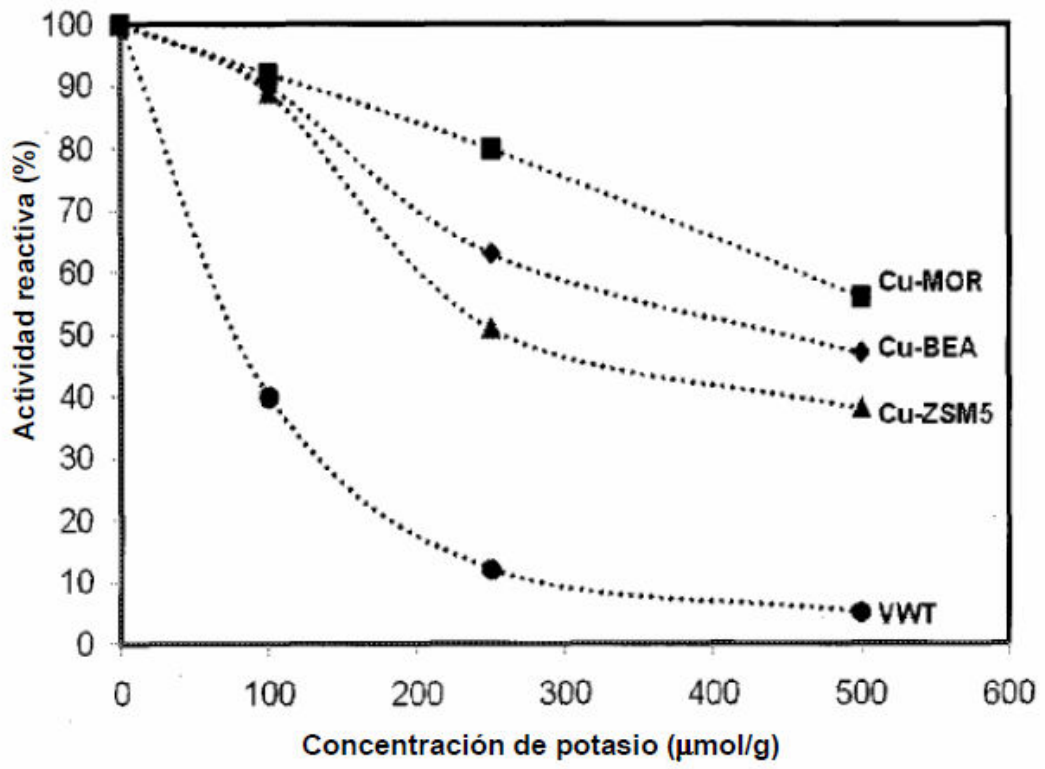


Fig. 6

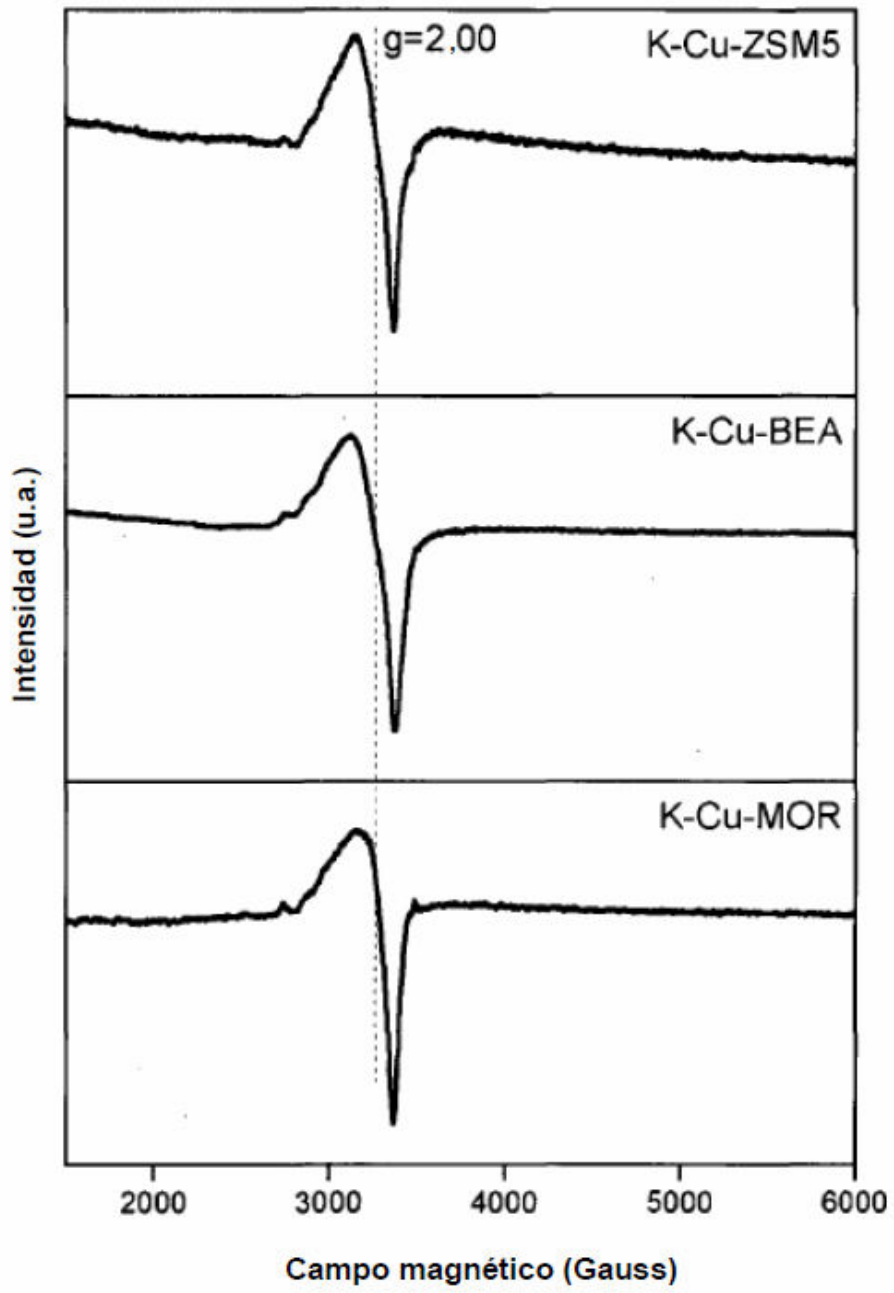


Fig. 7

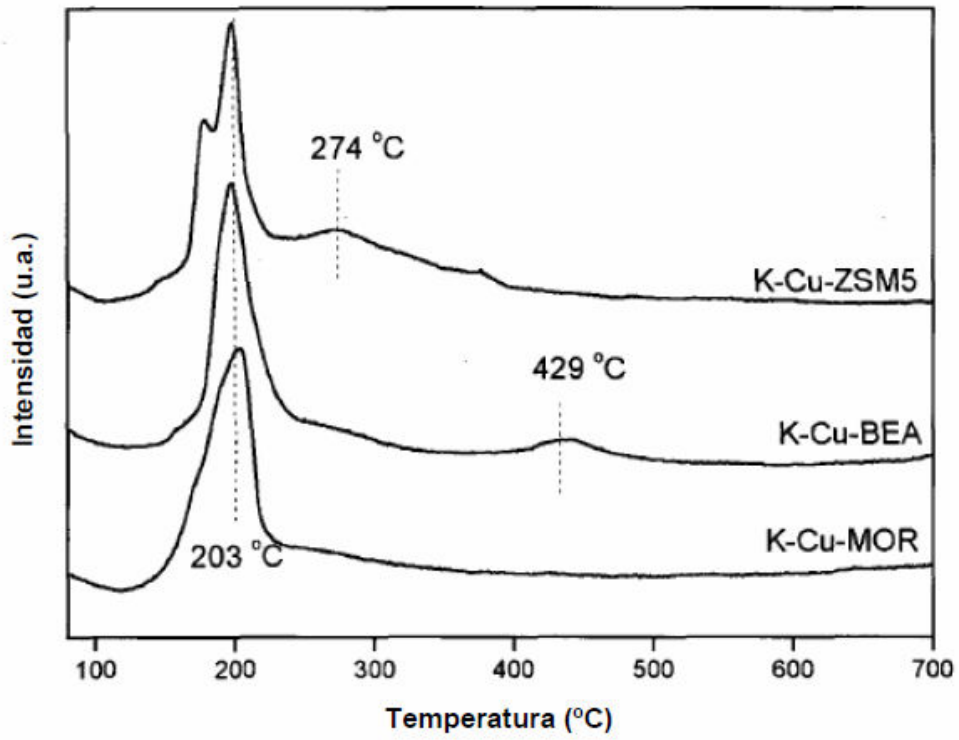


Fig. 8

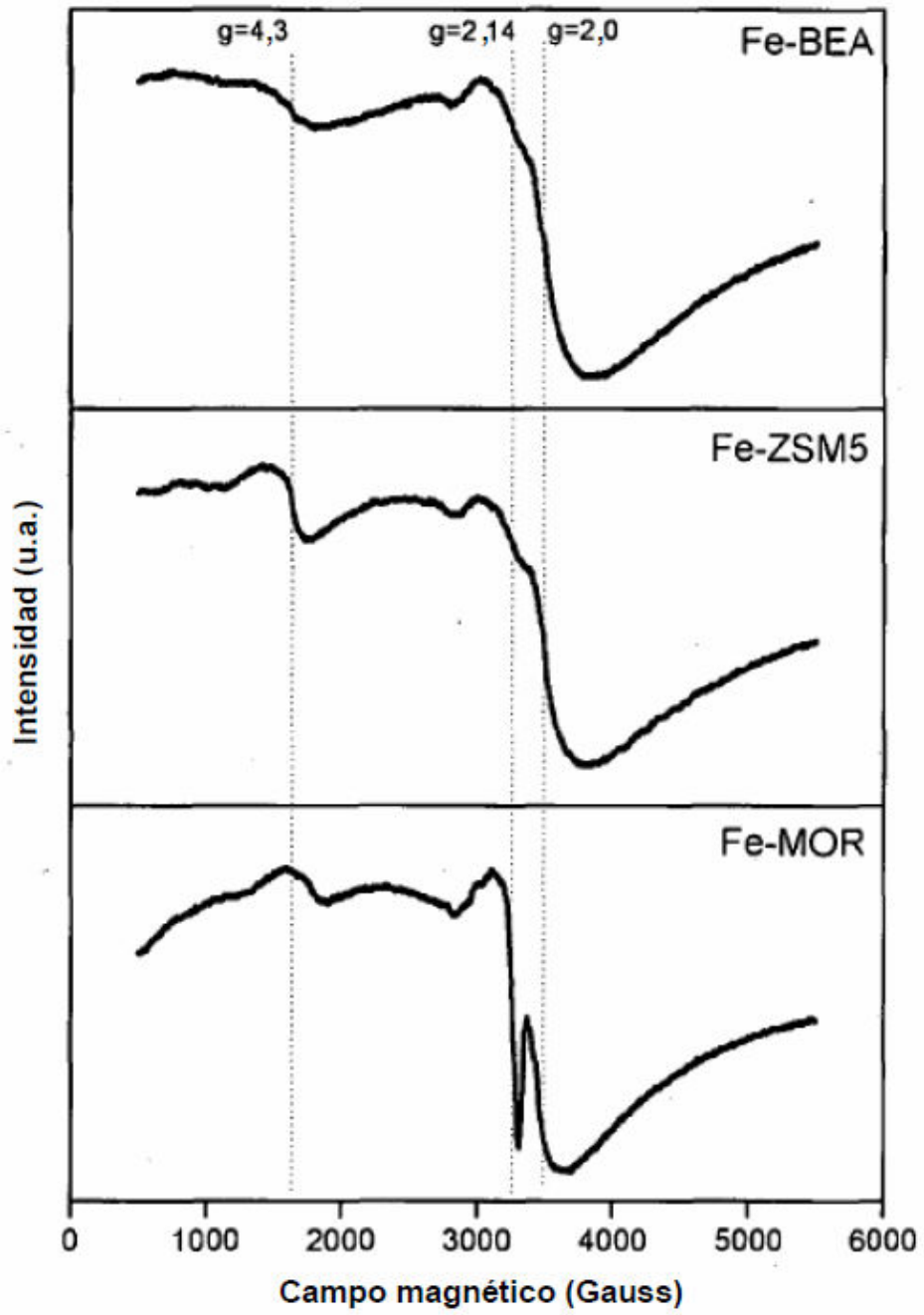


Fig. 9

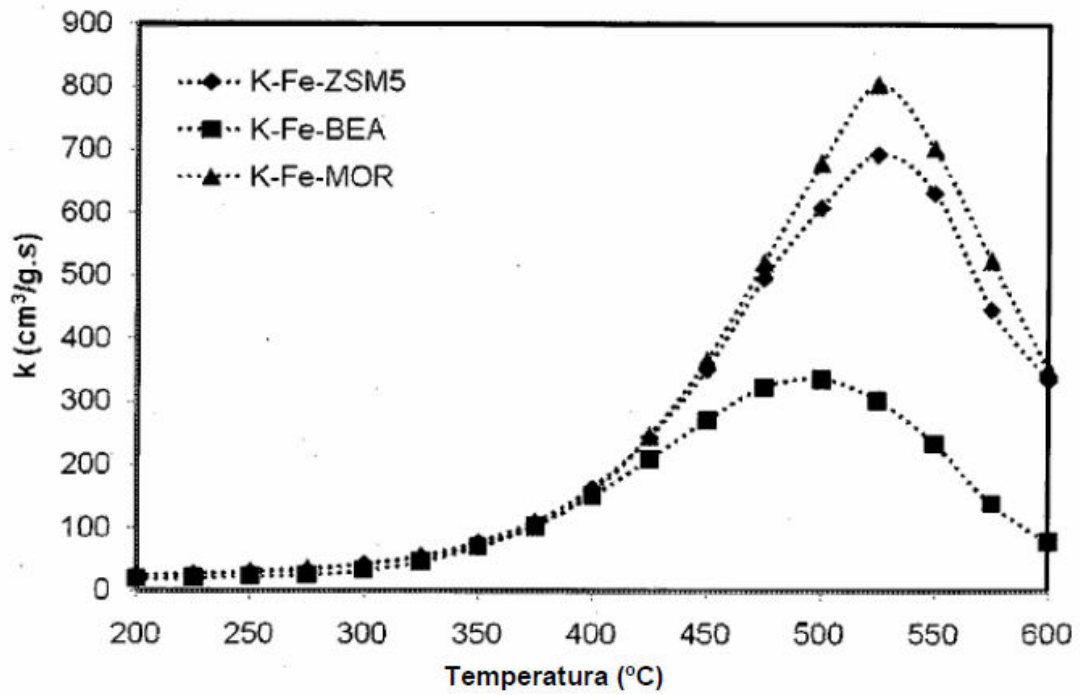
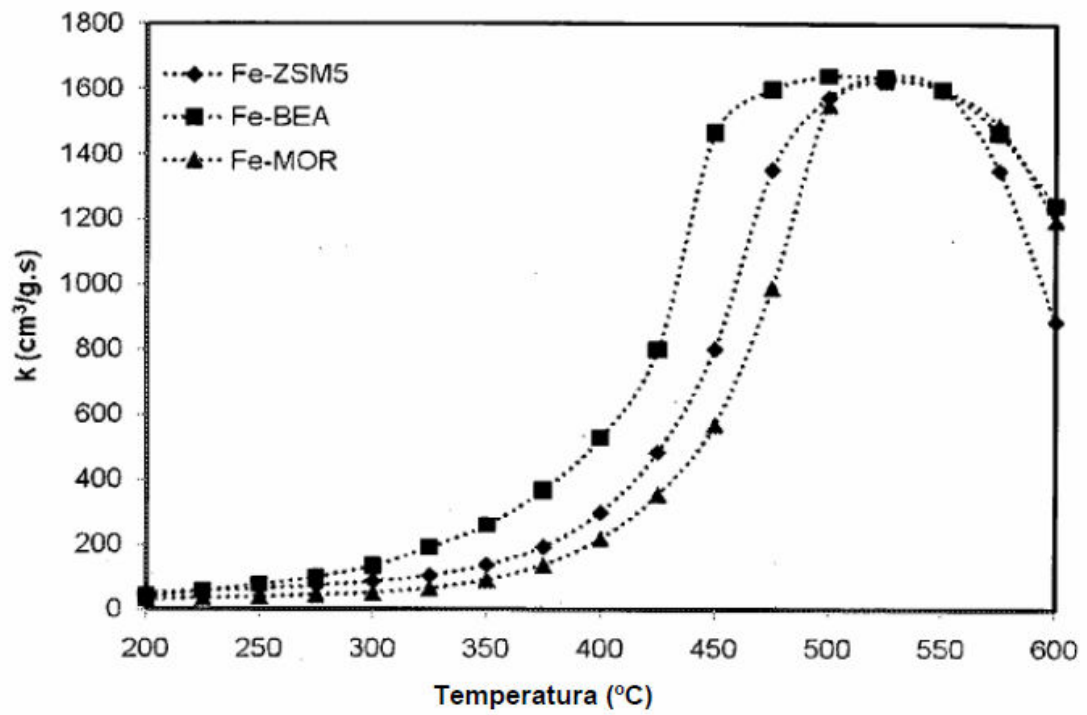


Fig. 10

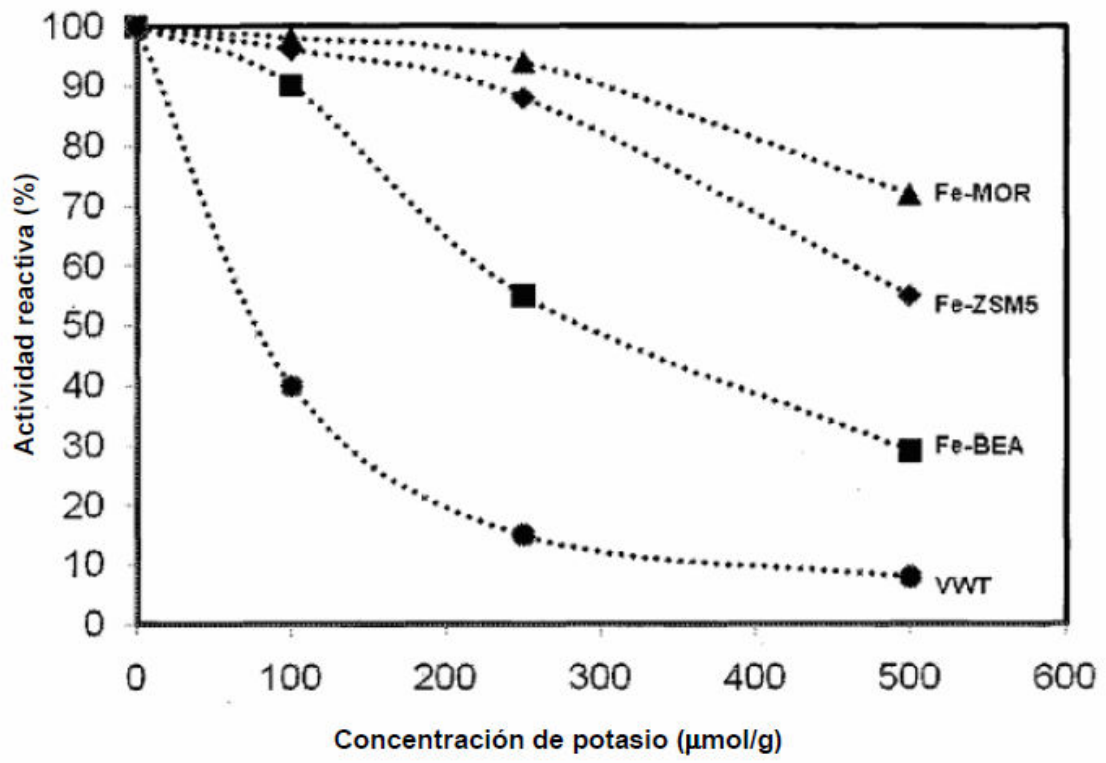


Fig. 11

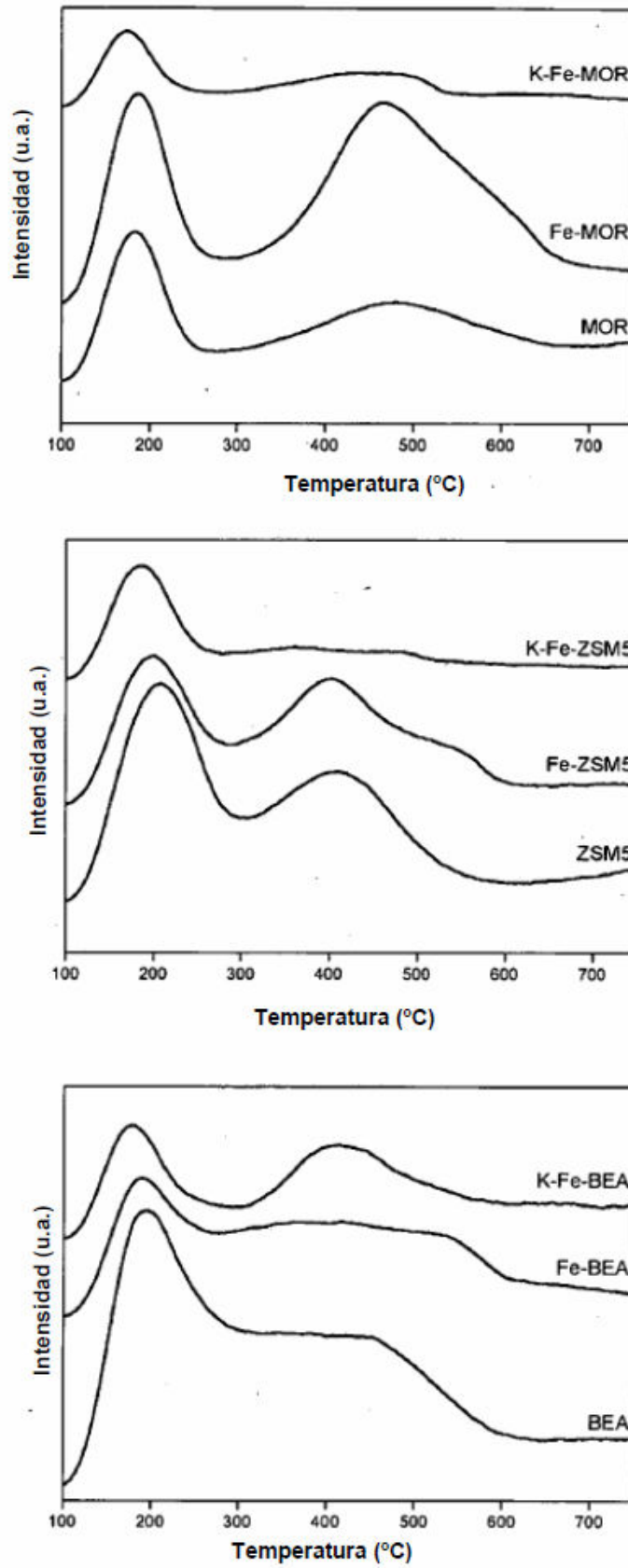


Fig. 12

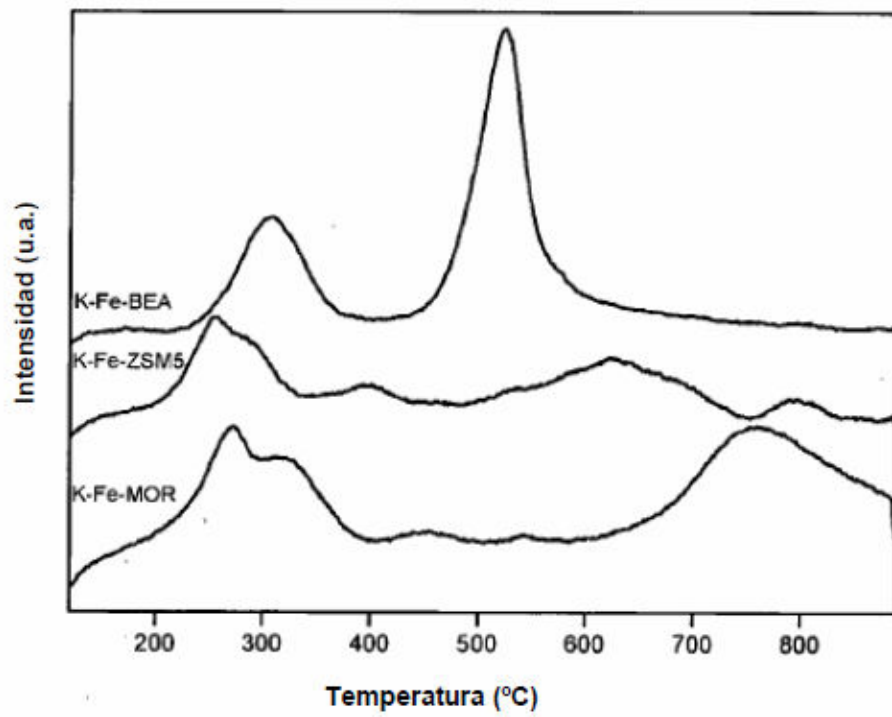
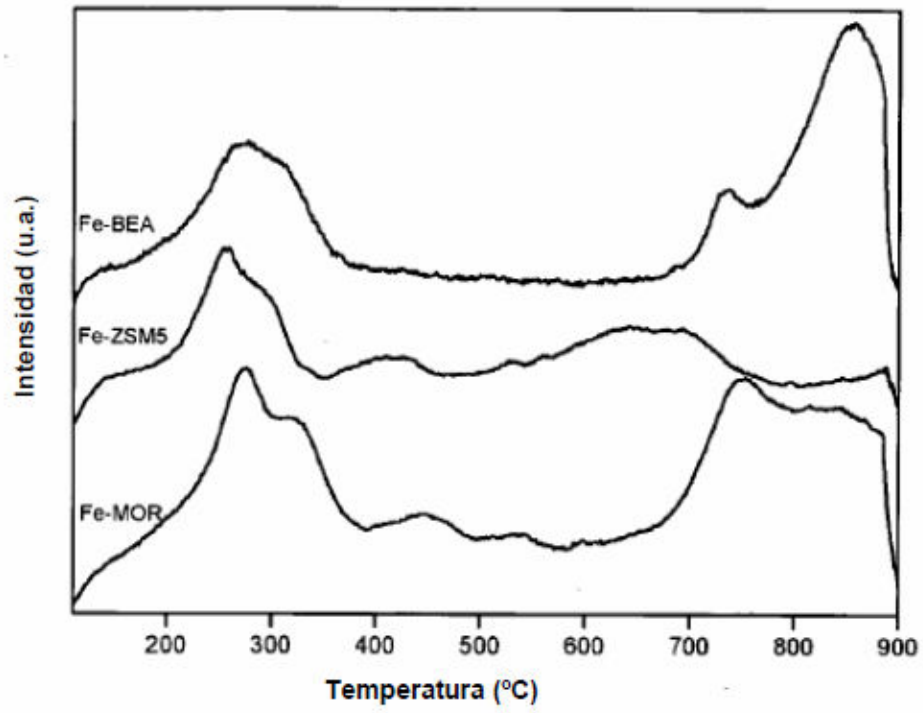


Fig. 13

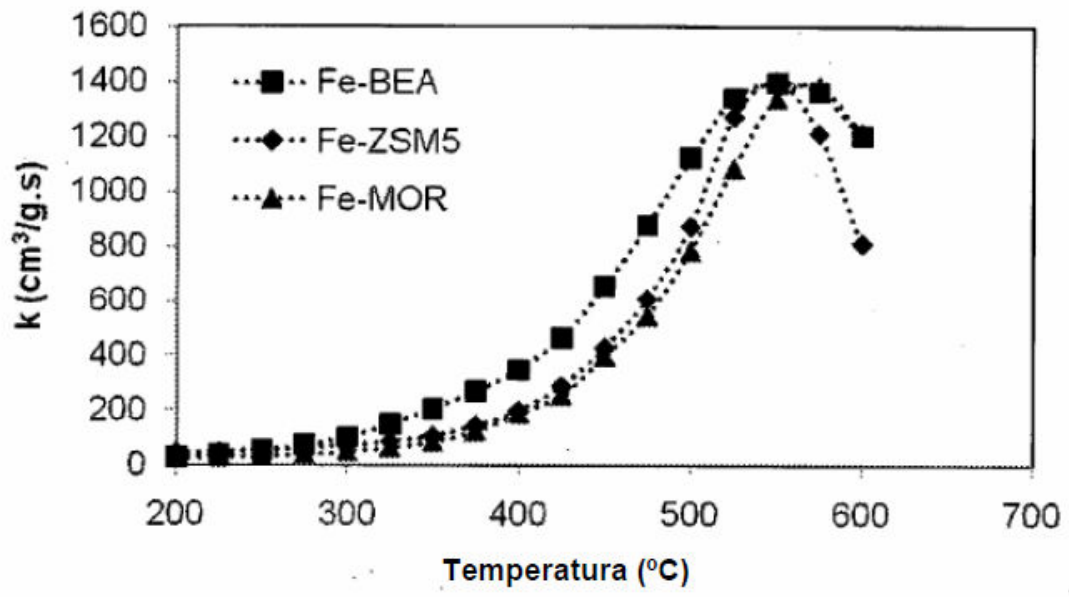


Fig. 14

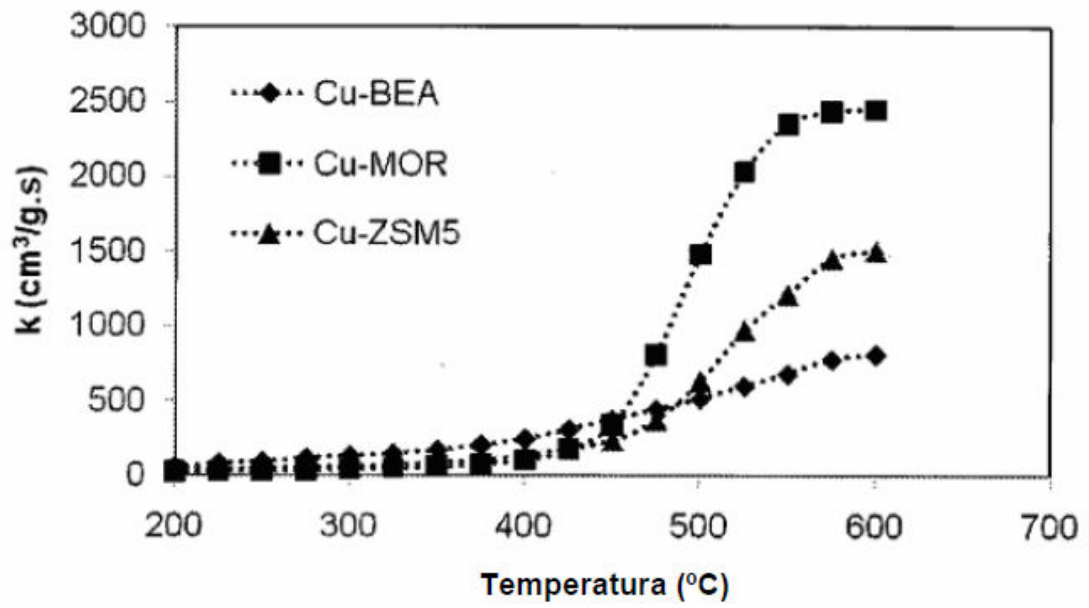


Fig. 15