

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 416**

51 Int. Cl.:

**B01J 29/072** (2006.01)

**B01J 29/76** (2006.01)

**B01D 53/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2008** **E 13155779 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016** **EP 2656913**

54 Título: **Método para fabricar un catalizador que comprende catalizadores de zeolita CHA de cobre**

30 Prioridad:

**27.02.2007 US 891835 P**

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

**21.06.2017**

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)  
100 Park Avenue  
Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**BULL, IVOR;  
XUE, WEN-MEI;  
BOORSE, SAMUEL;  
JAGLOWSKI, W.;  
KOERMER, GERALD;  
MOINI, AHMAD;  
PATCHETT, JOSEPH;  
BURK, PATRICK;  
DETLING, JOSEPH y  
CAUDLE, MATTHEW**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 618 416 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**

Método para fabricar un catalizador que comprende catalizadores de zeolita CHA de cobre

**Campo de la invención**

5 Las realizaciones de la invención se refieren a métodos para la fabricación de catalizadores de zeolita CHA de cobre.

**Antecedentes en la técnica**

10 Las zeolitas son materiales cristalinos de aluminosilicato que tienen tamaños de poro bastante uniformes que, dependiendo del tipo de zeolita y del tipo y cantidad de cationes incluidos en la red cristalina de la zeolita, normalmente varían de aproximadamente 3 a 10 Angstroms de diámetro. Tanto las zeolitas naturales como  
15 sintéticas son bien conocidas en la técnica y su uso en la promoción de ciertas reacciones, que incluye la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en presencia de oxígeno. El documento US 4.297.328 describe un proceso para la combustión catalítica de monóxido de carbono e hidrocarburos y la reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente de gas. El proceso implica poner en contacto íntimo la corriente gaseosa con un lecho de catalizador que comprende cobre metálico o un ion de cobre y una zeolita de elevado contenido de sílice. El documento US 2006/115403 A1 describe un proceso para la reducción de óxidos en una corriente de gas (por ejemplo, del escape de un automóvil), que utiliza un catalizador que comprende un tamiz molecular que tiene la estructura cristalina CHA y tiene una relación molar de más de 50 a 1500 de (1) un óxido seleccionado entre silicio óxido, óxido de germanio o mezclas de los mismos a (2) un óxido seleccionado entre óxido de aluminio, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de galio y mezclas de los mismos.

20 Se conocen catalizadores de zeolita promovidos por metales que incluyen, entre otros, catalizadores de zeolita promovidos por hierro y promovidos por cobre, para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco. La beta zeolita promovida por hierro ha sido un catalizador eficaz para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco. Desafortunadamente, se ha comprobado que, en condiciones hidrotérmicas duras, como la  
25 reducción de NO<sub>x</sub> de los gases de escape a temperaturas superiores a 500 °C, la actividad de muchas zeolitas promovidas por metales comienza a declinar. Esta disminución de la actividad se cree que se debe a la desestabilización de la zeolita tal como por desaluminación y la consiguiente reducción de los sitios catalíticos que contienen metal dentro de la zeolita. Para mantener la actividad global de reducción de NO<sub>x</sub>, se deben proporcionar mayores niveles de catalizador de zeolita promovida por hierro. Puesto que se incrementan los niveles de catalizador de zeolita para proporcionar una eliminación de NO<sub>x</sub> adecuada, hay una reducción obvia en la  
30 rentabilidad del proceso para la eliminación de NO<sub>x</sub> a medida que se incrementan los costes del catalizador.

Hay un deseo de preparar materiales que ofrecen una actividad RCS a baja temperatura y/o una durabilidad hidrotermal mejorada sobre zeolitas existentes, por ejemplo, materiales catalizadores que son estables a temperaturas de hasta al menos aproximadamente 650 °C y superior.

**Sumario**

35 Los aspectos de la invención se refieren a zeolitas que tienen la estructura cristalina CHA (como se define por la Asociación internacional sobre zeolita), catalizadores que comprenden tales zeolitas, y los tratamientos de gas de escape que incorporan tales catalizadores. El catalizador puede ser parte de un sistema de tratamiento de gases de escape que se usa para tratar corrientes de gas de escape, en especial las que emanan de los motores de gasolina o diésel.

40 Una realización de la presente invención se refiere a catalizadores de CHA de cobre y su aplicación en sistemas de gas de escape, tales como los diseñados para reducir los óxidos de nitrógeno. En realizaciones específicas, se proporcionan nuevos catalizadores de chabazita de cobre que presentan una mejora en la RCS de NH<sub>3</sub> de NO<sub>x</sub>. Los catalizadores de chabazita de cobre preparados de acuerdo con una o más realizaciones de la presente invención proporcionan un material catalítico que presenta una excelente estabilidad hidrotérmica y una alta actividad catalítica  
45 en un amplio intervalo de temperaturas. Cuando se compara con otros catalizadores zeolíticos que tienen aplicación en este campo, tales como Beta zeolitas de Fe, los materiales catalíticos de CHA de cobre de acuerdo con realizaciones de la presente invención ofrecen una mejor actividad a baja temperatura y estabilidad hidrotérmica.

Una realización de la invención se refiere a un catalizador que comprende una zeolita que tiene la estructura cristalina CHA y una relación molar de sílice a alúmina de 15 a 256 y la relación atómica de cobre a aluminio es de  
50 0,25 a 0,50. En una realización más específica, la relación molar de sílice a alúmina es de 25 a 40. En una realización aún más específica, la relación molar de sílice a alúmina es de aproximadamente 30. En una realización particular, la relación atómica de cobre a aluminio es de 0,30 a 0,50. En una realización específica, la relación atómica de cobre a aluminio es de aproximadamente 0,40. En una realización específica, la relación molar de sílice

a alúmina es de 25 a 40 y la relación atómica de cobre a aluminio es de 0,30 a 0,50. En otra realización específica, la relación de sílice a alúmina es de aproximadamente 30 y la relación atómica de cobre a alúmina es de aproximadamente 0,40.

5 En una realización particular, el catalizador contiene cobre sometido a intercambio iónico y una cantidad de cobre no sometido a intercambio suficiente para mantener el rendimiento de conversión de  $\text{NO}_x$  del catalizador en una corriente de gas de escape que contiene óxidos de nitrógeno después del envejecimiento hidrotérmico del catalizador. En una realización, el rendimiento de conversión de  $\text{NO}_x$  del catalizador a aproximadamente 200 °C después del envejecimiento es de al menos el 90 % del rendimiento de conversión de  $\text{NO}_x$  del catalizador a aproximadamente 200 °C antes de su envejecimiento. En una realización particular, el catalizador contiene al menos  
10 aproximadamente el 2,00 por ciento en peso de óxido de cobre.

En al menos una realización, el catalizador se deposita sobre un sustrato en panal. En una o más realizaciones, el sustrato con forma de panal comprende un sustrato con flujo por las paredes. En otras formas de realización, el sustrato con forma de panal comprende un sustrato con flujo que atraviesa. En ciertas realizaciones, al menos una parte del sustrato con flujo que atraviesa se recubre con CuCHA adaptado para reducir los óxidos de nitrógeno  
15 contenidos en una corriente de gas que fluye a través del sustrato. En una realización específica, al menos una parte del sustrato con flujo que atraviesa se recubre con Pt y CuCHA adaptado para oxidar amoníaco en la corriente de gas de escape.

En realizaciones que utilizan un sustrato con flujo por las paredes, al menos una parte del sustrato con flujo por las paredes está recubierta con CuCHA adaptado para reducir los óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente de gas que fluye a través del sustrato. En otras realizaciones, al menos una parte del sustrato con flujo por las paredes está recubierta con Pt y CuCHA adaptado para oxidar amoníaco en la corriente de gas de escape.  
20

En una realización específica, un artículo catalítico comprende un sustrato con forma de panal que tiene una zeolita que tiene la estructura cristalina CHA depositada sobre el sustrato, la zeolita que tiene una relación molar de sílice a alúmina superior a aproximadamente 15 y una relación atómica de cobre a aluminio superior a aproximadamente  
25 0,25 y que contiene una cantidad de cobre libre superior al cobre sometido a intercambio iónico. En una realización, el cobre libre está presente en una cantidad suficiente para prevenir la degradación hidrotérmica de la conversión de óxido de nitrógeno del catalizador. En una o más realizaciones, el cobre libre previene la degradación hidrotérmica de la conversión de óxido de nitrógeno del catalizador durante el envejecimiento hidrotérmico. El catalizador puede comprender además un aglutinante. En realizaciones particulares, el cobre sometido a intercambio iónico se  
30 intercambia usando acetato de cobre.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que representa la eficacia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el  $\text{N}_2\text{O}$  generado (ppm) de catalizador CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparado de acuerdo con los métodos del Ejemplo 1;  
35

La Figura 1A es un gráfico que representa la eficacia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el  $\text{N}_2\text{O}$  generado (ppm) de catalizador CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparado de acuerdo con los métodos de los Ejemplos 1 y 1A;

La Figura 2 es un gráfico que representa la eficacia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el  $\text{N}_2\text{O}$  generado (ppm) de catalizador CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparado de acuerdo con los métodos del Ejemplo 2;  
40

La Figura 3 es un gráfico que representa la eficacia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el  $\text{N}_2\text{O}$  generado (ppm) de catalizador CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparado de acuerdo con los métodos del Ejemplo 3;

La Figura 4 es un gráfico que representa la eficacia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el  $\text{N}_2\text{O}$  generado (ppm) de catalizador CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparado de acuerdo con los métodos del Ejemplo 4;  
45

La Figura 5 es un gráfico que representa los efectos del CO, propeno, n-octano y el agua sobre la actividad RCS de CuCHA a diversas temperaturas;

La Figura 5A es un gráfico que muestra la cantidad de HC que se almacenan, se liberan, se depositan como coque y coque quemado para una muestra de ensayo de acuerdo con el Ejemplo 12A;

La Figura 5B es un gráfico de barras que muestra el rendimiento de hidrocarburos de CuCHA en comparación con beta zeolitas de CuY y Fe de acuerdo con el Ejemplo 12A;

La Figura 6 es un gráfico que representa las emisiones de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$  (=  $\text{NO} + \text{NO}_2$ )  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$  de la toma de catalizador AMOX, dado en ppm sobre una base de átomos de nitrógeno preparados y envejecidos de acuerdo con el método de los Ejemplos 13 y 14;  
55

La Figura 7 es un gráfico que representa la eficacia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el  $\text{N}_2\text{O}$  generado (ppm) de catalizador CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparado de acuerdo con los métodos del Ejemplo 16;

La Figura 8 es un gráfico que representa la eficacia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), el consumo de

amoniaco (%) y el N<sub>2</sub>O generado (ppm) de catalizador CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparado de acuerdo con los métodos del Ejemplo 17;

La Figura 9 es un gráfico que representa la eficacia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoniaco (%) y el N<sub>2</sub>O generado (ppm) de catalizador CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparado de acuerdo con los métodos del Ejemplo 18;

Las Figuras 10A, 10By 10C son representaciones esquemáticas de tres realizaciones ejemplares del sistema de tratamiento de emisiones de la invención;

La Figura 11 es el UV/VIS del Ejemplo 22 y 22A; y

La Figura 12 es el espectro de RMN MAS <sup>27</sup>Al del Ejemplo 22 y 22A, en comparación con muestras de CHA y CHA envejecida.

### Descripción detallada

Antes de describir varias realizaciones ejemplares de la invención, debe entenderse que la invención no está limitada a los detalles de las etapas de construcción o del proceso establecidos en la siguiente descripción. La invención permite otras realizaciones y su puesta en práctica o realización de diversas maneras.

En una realización de la invención, se proporcionan zeolitas que tienen la estructura CHA, como la chabacita. En una o más realizaciones, se proporciona una zeolita que tiene la estructura cristalina CHA y una relación molar de sílice a alúmina superior a aproximadamente 15 y una relación atómica de cobre a aluminio superior a aproximadamente 0,25. En realizaciones específicas, la relación molar de sílice a alúmina es de aproximadamente 30 y la relación atómica de cobre a aluminio es de aproximadamente 0,40. Otras zeolitas que tienen la estructura CHA, incluyen, pero no se limitan a SSZ-13, LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, ZK-14, y ZYT-6.

La síntesis de las zeolitas que tienen la estructura CHA se puede llevar a cabo según diversas técnicas conocidas en la materia. Por ejemplo, en una síntesis de SSZ-13 típica, se mezclan una fuente de sílice, una fuente de alúmina, y un agente director orgánico en condiciones acuosas alcalinas. Las fuentes de sílice típicas incluyen varios tipos de sílice ahumada, sílice precipitada, y sílice coloidal, así como alcóxidos de silicio. Las fuentes de alúmina típicas incluyen boehmitas, pseudo-boehmitas, hidróxidos de aluminio, sales de aluminio tales como sulfato de aluminio y alcóxidos de aluminio. Normalmente se añade hidróxido de sodio a la mezcla de reacción, pero no es necesario. Un agente director típico para esta síntesis es el hidróxido de adamantiltrimetilamonio, aunque se pueden sustituir otras aminas y/o sales de amonio cuaternario o se pueden añadir a este último agente director. La mezcla de reacción se calienta en un recipiente a presión con agitación para dar el producto cristalino SSZ-13. Las temperaturas de reacción típicas están en el intervalo de 150 y 180 °C. Los tiempos de reacción típicos se encuentran entre 1 y 5 días.

Al final de la reacción, el producto se filtra y se lava con agua. Como alternativa, el producto se puede centrifugar. Se pueden usar aditivos orgánicos para ayudar en la manipulación y el aislamiento del producto sólido. El secado por pulverización es un paso opcional en el procesamiento del producto. El producto sólido se trata térmicamente en aire o nitrógeno. Como alternativa, cada tratamiento de gas se puede aplicar en diversas secuencias, o se puede aplicar mezclas de gases. Las temperaturas típicas de calcinación están en el intervalo de 400 °C a 700 °C.

Los catalizadores de zeolita CuCHA de acuerdo con una o más realizaciones de la invención se pueden utilizar en procesos catalíticos que implican condiciones de oxidación y/o hidrotérmicas, por ejemplo a temperaturas superiores a aproximadamente 600 °C, por ejemplo, por encima de aproximadamente 800 °C y en la presencia de vapor de agua aproximadamente al 10 %. Más específicamente, se ha comprobado que los catalizadores de zeolita CuCHA preparados de acuerdo con realizaciones de la invención tienen una mayor estabilidad hidrotérmica en comparación con beta zeolitas de CuY y Cu. Los catalizadores de zeolita CuCHA preparados de acuerdo con realizaciones de la invención mejoran la actividad en la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con amoniaco, especialmente cuando se opera a altas temperaturas de al menos aproximadamente 600 °C, por ejemplo, aproximadamente 800 °C y superior, y ambientes con alto contenido de vapor de agua de aproximadamente el 10 % o superior. El CuCHA tiene alta actividad intrínseca que permite el uso de menores cantidades de material catalítico, que a su vez debería reducir la contrapresión de los sustratos de panel recubiertos con revestimientos por baño de catalizadores CuCHA. En una o más realizaciones, el envejecimiento hidrotérmico se refiere a la exposición del catalizador a una temperatura de aproximadamente 800 °C en unos ambientes con un contenido de vapor de agua de aproximadamente el 10 % o más, durante al menos aproximadamente 5 a aproximadamente 25 horas, y en realizaciones específicas, de hasta aproximadamente 50 horas.

Las realizaciones de esta invención también se refieren a un proceso para la reducción de NO<sub>x</sub> en una corriente de gas de escape generado por un motor de combustión interna que utiliza catalizadores de zeolita CuCHA que tienen una relación molar de sílice a alúmina superior a aproximadamente 15 y una relación atómica de cobre a aluminio superior a aproximadamente 0,25. Otras realizaciones se refieren a catalizadores de RCS que comprenden un catalizador de zeolita CuCHA que tiene una relación molar de sílice a alúmina superior a aproximadamente 15 y una relación atómica de cobre a aluminio superior a aproximadamente 0,25, y sistemas de tratamiento de gas de escape que incorporan catalizadores de zeolita CuCHA. Otras realizaciones se refieren a catalizadores de oxidación de

5 amoniaco (AMOX) y sistemas de tratamiento de gases de escape que incorporan catalizador AMOX que comprenden un catalizador de zeolita CuCHA que tiene una relación molar de sílice a alúmina superior a aproximadamente 15 y una relación atómica de cobre a aluminio superior a aproximadamente 0,25. De acuerdo con una o más realizaciones, los catalizadores y sistemas utilizan catalizadores CuCHA que tienen cobre sometido a intercambio iónico y suficiente exceso de cobre libre para evitar la degradación térmica de los catalizadores cuando se opera a altas temperaturas de al menos aproximadamente 600 °C, por ejemplo, de aproximadamente 800 °C y superior, y ambientes de vapor de agua de aproximadamente el 10 % o superior.

10 La experimentación ha indicado que un mejor rendimiento de los catalizadores de acuerdo con realizaciones de la invención se asocia con la carga de Cu. Aunque el Cu se puede cambiar para aumentar el nivel de Cu asociado a los sitios de intercambio en la estructura de la zeolita, se ha comprobado que es beneficioso dejar Cu no sometido a intercambio en forma de sal, por ejemplo, como CuSO<sub>4</sub> dentro del catalizador de zeolita. Tras la calcinación, la sal de cobre se descompone a CuO, que se puede denominar en este documento como "cobre libre" o "cobre soluble." De acuerdo con una o más realizaciones, este Cu libre es tanto activo como selectivo, lo que resulta en una baja formación de N<sub>2</sub>O cuando se utiliza en el tratamiento de una corriente de gas que contiene óxidos de nitrógeno. Inesperadamente, este Cu "libre" se ha comprobado que confiere una mayor estabilidad en catalizadores sometidos a envejecimiento térmico a temperaturas de hasta aproximadamente 800 °C.

20 Aunque las realizaciones de la invención no están destinadas a estar restringidas por un principio en particular, se cree que las aberturas relativamente pequeñas de los canales de CHA no permiten que hidrocarburos (HC) de gran peso molecular típicos del combustible diésel entren y se adsorban dentro de la estructura CuCHA. A diferencia de otras zeolitas como Beta o ZSM5, los catalizadores CHA preparados de acuerdo con realizaciones de la invención tienen una afinidad relativamente baja para adsorber estas especies de HC de gran peso molecular. Esta es una propiedad beneficiosa para su uso en catalizadores de reducción catalítica selectiva (RCS).

25 En los sistemas que utilizan una RCS aguas abajo de un catalizador de oxidación diésel (COD), las propiedades de los catalizadores CuCHA proporcionan uno o más resultados beneficiosos de acuerdo con las realizaciones de la invención. Durante la puesta en marcha y operación prolongada a baja temperatura, solo la RCS o un catalizador de oxidación diésel (COD) o el COD y el filtro de partículas catalizadas (FPC) aguas arriba de la RCS de CuCHA no están plenamente activadas para oxidar el HC. De acuerdo con una o más realizaciones, debido a que el catalizador de RCS de CuCHA no está influenciado por los HC a baja temperatura, permanece activo en una ventana amplia de operación a baja temperatura. De acuerdo con una o más realizaciones, baja temperatura se refiere a temperaturas de aproximadamente 250 °C e inferior.

35 De acuerdo con una o más realizaciones, los catalizadores CuCHA operan dentro de una ventana de baja temperatura. Con el tiempo en un sistema de tratamiento de gases de escape que tiene un pre-catalizador COD situado aguas abajo del motor, seguido por un catalizador de RCS y un FPC, o un pre-catalizador COD aguas arriba de un FPC y RCS, el COD tenderá a activarse tanto para la ignición a baja temperatura como para la quema de combustible HC. En tales sistemas, es beneficioso que el catalizador de RCS pueda mantener su capacidad de operar a bajas temperaturas. Puesto que los catalizadores de oxidación perderán su capacidad de oxidar el NO a NO<sub>2</sub> es útil proporcionar un catalizador de RCS que pueda tratar el NO tan eficazmente como el NO<sub>2</sub>. Los catalizadores CuCHA producidos de acuerdo con realizaciones de la invención tienen la capacidad de reducir el NO con NH<sub>3</sub> a bajas temperaturas. Este atributo se puede mejorar por la adición de Cu no sometido a intercambio al catalizador de zeolita.

45 De acuerdo con realizaciones de la invención, el catalizador de RCS puede estar en forma de partículas de catalizador autoportante o como un monolito en forma de panel formado de la composición catalítica de RCS. Sin embargo, en una o más realizaciones de la invención, la composición del catalizador de RCS está dispuesta como revestimiento por baño o como combinación de revestimientos por baño sobre un sustrato cerámico o metálico, por ejemplo un flujo de panel a través del sustrato.

En una realización específica de un sistema de tratamiento de emisiones el catalizador de RCS está formado de un material de zeolita CHA sometido a intercambio con Cu que tiene cobre libre, además de cobre sometido a intercambio iónico.

50 Cuando se deposita sobre los sustratos monolíticos de panel, dichas composiciones catalíticas de RCS se depositan a una concentración de al menos aproximadamente 0,5 g/in<sup>3</sup> (0,0305 g/cm<sup>3</sup>), por ejemplo, de aproximadamente 1,3 g/in<sup>3</sup> (0,0793 g/cm<sup>3</sup>) a aproximadamente 2,4 g/in<sup>3</sup> (0,1464 g/cm<sup>3</sup>) o superior para asegurar que se alcance la reducción de NO<sub>x</sub> deseada y para asegurar una durabilidad adecuada del catalizador durante un uso prolongado.

55 El término catalizador "RCS" se utiliza en el presente documento en un sentido más amplio para indicar una reducción catalítica selectiva en la que se produce una reacción catalizada de óxidos de nitrógeno con un reductor para reducir los óxidos de nitrógeno. "Reductor" o "agente reductor" también se usa ampliamente en el presente documento para indicar cualquier compuesto o producto químico que tiende a reducir el NO<sub>x</sub> a temperatura elevada. En realizaciones específicas, el agente reductor es amoniaco, específicamente un precursor de amoniaco, es decir,

urea y el RCS es un RCS reductor de nitrógeno. Sin embargo, de acuerdo con un alcance más amplio de la invención, el agente reductor podría incluir un combustible, en particular combustible diésel y fracciones de los mismos, así como cualquier hidrocarburo e hidrocarburos oxigenados que a los que se hace referencia colectivamente como reductor HC.

## 5 SUSTRATOS

Las composiciones catalíticas están dispuestas sobre un sustrato. El sustrato puede ser cualquiera de los materiales utilizados normalmente para la preparación de catalizadores, y normalmente comprenderá una estructura de panel de cerámica o de metal. Se puede emplear cualquier sustrato adecuado, tal como un sustrato monolítico del tipo que tiene pasos de flujo de gas finos y paralelos que se extienden a su través desde una cara de entrada o de salida del sustrato, de manera que los pasos están abiertos al flujo de fluido a su través (denominado flujo de panel a través de los sustratos). Los pasos, que son esencialmente trayectorias rectas desde su entrada de fluido a su salida de fluido, están definidos por paredes sobre la que se dispone el material catalítico como un revestimiento por baño de modo que los gases que fluyen a través de los pasos están en contacto con el material catalítico. Los pasos de flujo del sustrato monolítico son canales de pared delgada, que pueden tener cualquier tamaño y forma de sección transversal adecuada tal como trapezoidal, rectangular, cuadrada, sinusoidal, hexagonal, oval, circular, etc. Dichas estructuras pueden contener de aproximadamente 60 a aproximadamente 400 o más aberturas de entrada de gas (es decir, celdas) por pulgada cuadrada (de aproximadamente 9,3 a aproximadamente 62,0 o más aberturas de entrada de gas (es decir, celdas) por centímetro cuadrado) de sección transversal.

El sustrato también puede ser un sustrato de filtro con flujo por las paredes, donde los canales están bloqueados de forma alternativa, permitiendo que una corriente gaseosa entre en los canales procedente de una dirección (dirección de entrada), para que fluya a través de las paredes del canal y salga de los canales procedente de la otra dirección (dirección de salida). La composición catalítica AMOX y/o RCS puede estar revestida con flujo que atraviesa o en el filtro con flujo por las paredes. Si se utiliza un sustrato con flujo por las paredes, el sistema resultante será capaz de eliminar la materia particulada junto con los contaminantes gaseosos. El sustrato del filtro con flujo por las paredes puede estar fabricado de materiales conocidos habitualmente en la técnica, tales como cordierita, titanato de aluminio o carburo de silicio. Se entenderá que la carga de la composición catalítica en un sustrato con flujo por las paredes dependerá de las propiedades del sustrato tales como la porosidad y el espesor de la pared, y normalmente será menor que la carga de un sustrato con flujo que atraviesa.

El sustrato cerámico puede estar fabricado de cualquier material refractario adecuado, por ejemplo, cordierita, cordierita-alúmina, nitruro de silicio, mullita de circonio, espodumeno, magnesia de alúmina-sílice, silicato de circonio, silimanita, un silicato de magnesio, circonio, petalita, alfa-alúmina, un aluminosilicato y similares.

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

En realizaciones alternativas, una o ambas de las composiciones catalíticas CuCHA se pueden depositar sobre un sustrato de espuma de celda abierta. Dichos sustratos son bien conocidos en la técnica, y normalmente se forman con materiales metálicos o cerámicos refractarios.

### Preparación de revestimiento por baño

De acuerdo con una o más realizaciones, los revestimientos por baño de CuCHA se pueden preparar usando un aglutinante. De acuerdo con una o más realizaciones se puede usar un aglutinante de ZrO<sub>2</sub> derivado de un precursor adecuado, tal como acetato de zirconilo o cualquier otro precursor de zirconio adecuado tal como nitrato de zirconilo. En una realización, el aglutinante de acetato de zirconilo proporciona un revestimiento catalítico que permanece homogéneo e intacto después del envejecimiento térmico, por ejemplo, cuando el catalizador está expuesto a altas temperaturas de al menos aproximadamente 600 °C, por ejemplo, aproximadamente 800 °C y superior, y ambientes de vapor de agua de aproximadamente el 10 % o superior. Mantener intacto el revestimiento por baño es beneficioso porque el revestimiento suelto o libre podría atascar el FPC aguas abajo haciendo que se incremente la contrapresión.

De acuerdo con una o más realizaciones, los catalizadores CuCHA se pueden usar como catalizador de oxidación de amoníaco. Dichos catalizadores AMOX son útiles en sistemas de tratamiento de gas de escape que incluyen un catalizador de RCS. Como se ha descrito en la patente de asignación conjunta de Estados Unidos n.º 5.516.497, se puede hacer pasar secuencialmente una corriente gaseosa que contiene oxígeno, óxidos de nitrógeno y amoníaco a través del primer y segundo catalizador, el primer catalizador que favorece la reducción de óxidos de nitrógeno y el segundo catalizador que favorece la oxidación u otra descomposición de amoníaco en exceso. Como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 5.516.497, el primer catalizador puede ser un catalizador de RCS que comprende una zeolita y el segundo catalizador puede ser un catalizador que comprende una zeolita AMOX.

Como se conoce en la técnica, para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno procedentes de la combustión y de gases de escape, se añade amoníaco a la corriente gaseosa que contiene los óxidos de nitrógeno y la corriente gaseosa se pone en contacto con un catalizador adecuado a temperaturas elevadas con el fin de catalizar la reducción de óxidos de nitrógeno con amoníaco. Dichas corrientes gaseosas, por ejemplo, los productos de combustión de un motor de combustión interna o de un motor de turbina con gas como combustible o con aceite como combustible, a menudo inherentemente también contienen cantidades sustanciales de oxígeno. Un gas de escape típico de un motor de turbina contiene de aproximadamente el 2 al 15 por ciento en volumen de oxígeno y de aproximadamente 20 a 500 partes en volumen por millón de óxidos de nitrógeno, este último normalmente comprende una mezcla de NO y NO<sub>2</sub>. Por lo general, hay suficiente oxígeno presente en la corriente gaseosa para oxidar el amoníaco residual, incluso cuando se emplea un exceso sobre la cantidad estequiométrica de amoníaco requerida para reducir todos los óxidos de nitrógeno presentes. Sin embargo, en los casos en que se utiliza un gran exceso sobre la cantidad estequiométrica de amoníaco, o en el que la corriente gaseosa a tratar carece o tiene un bajo contenido de oxígeno, se puede introducir un gas que contiene oxígeno, normalmente aire, entre la primera zona del catalizador y la segunda zona del catalizador, con el fin de asegurarse de que esté presente el oxígeno adecuado en la segunda zona del catalizador para la oxidación de amoníaco residual o en exceso.

Las zeolitas promovidas por metales se han usado para promover la reacción de amoníaco con óxidos de nitrógeno para formar nitrógeno y H<sub>2</sub>O selectivamente sobre la reacción competitiva de oxígeno y amoníaco. La reacción catalizada de amoníaco y óxidos de nitrógeno, por tanto, a veces se denomina como reducción catalítica selectiva ("RCS") de óxidos de nitrógeno o, a veces en el presente documento, simplemente como "proceso de RCS". Teóricamente, sería deseable en el proceso de RCS proporcionarse amoníaco en exceso a la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar completamente con los óxidos de nitrógeno presentes, tanto para favorecer la conducción para completar la reacción y para ayudar a superar la mezcla inadecuada del amoníaco en la corriente gaseosa. Sin embargo, en la práctica, normalmente no se proporciona un exceso significativo de amoníaco sobre dicha cantidad estequiométrica debido a que la descarga de amoníaco sin reaccionar del catalizador a la atmósfera generaría un problema de contaminación atmosférica. Dicha descarga de amoníaco sin reaccionar puede ocurrir incluso en casos en los que el amoníaco solo está presente en una cantidad estequiométrica o subestequiométrica, como resultado de una reacción incompleta y/o una mala mezcla del amoníaco en la corriente gaseosa, lo que resulta en la formación en la misma de canales de alta concentración de amoníaco. Dicha canalización es de particular interés cuando se utilizan catalizadores que comprenden soportes monolíticos de tipo panal que comprenden cuerpos refractarios que tienen una pluralidad de trayectorias de flujo de gas finas y paralelas que se extienden a través del mismo, ya que, a diferencia del caso de lechos de catalizador en partículas, no hay oportunidad para la mezcla de gas entre canales.

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, los catalizadores CuCHA se pueden formular para favorecer (1) el proceso de RCS, es decir, la reducción de óxidos de nitrógeno con amoníaco para formar nitrógeno y H<sub>2</sub>O, o (2) la oxidación de amoníaco con oxígeno para formar nitrógeno y H<sub>2</sub>O, la selectividad del catalizador que se adaptan controlando el contenido de Cu de la zeolita. La patente de Estados Unidos n.º 5.516.497 enseña los niveles de carga de hierro y cobre sobre zeolitas distintas de CHA de cobre para obtener la selectividad para una reacción RCS y la selectividad del catalizador para la oxidación de amoníaco por el oxígeno a expensas del proceso de RCS, mejorando así la eliminación de amoníaco. De acuerdo con realizaciones de la invención, la carga de cobre de CuCHA se puede adaptar para obtener la selectividad para las reacciones de RCS y la oxidación de amoníaco por el oxígeno y para proporcionar sistemas de tratamiento de gases de escape que utilizan ambos tipos de catalizador.

Se utilizan los principios anteriores proporcionando un catalizador por etapas o de dos zonas en el que una primera zona del catalizador con carga de cobre sobre una zeolita, que promueve la RCS seguida por una segunda zona de catalizador que comprende una zeolita que tiene la misma carga de cobre y/o un componente de metal precioso que promueve la oxidación de amoníaco. Así pues, la composición catalítica resultante tiene una primera zona (aguas arriba), que favorece la reducción de óxidos de nitrógeno con amoníaco, y una segunda zona (aguas abajo) que favorece la oxidación del amoníaco. De esta manera, cuando el amoníaco está presente en exceso a la cantidad estequiométrica, ya sea en toda la sección transversal de flujo de la corriente gaseosa que está siendo tratada o en los canales localizados de alta concentración de amoníaco, la oxidación del amoníaco residual por el oxígeno se ve favorecida por la segunda zona del catalizador o corriente abajo. De ese modo se reduce o elimina la cantidad de amoníaco en la corriente gaseosa descargada del catalizador. La primera zona y la segunda zona pueden estar sobre un sustrato catalítico único o como sustratos separados.

Se ha demostrado que un revestimiento por baño CuCHA que contiene un metal precioso, por ejemplo, Pt, proporciona un catalizador AMOX. Se espera que no solo haya amoníaco en el gas que fluye a través del catalizador destruido, sino que se prosiga con la eliminación de NO<sub>x</sub> mediante la conversión a N<sub>2</sub>. En una realización específica, la zeolita tiene una relación de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de aproximadamente 15 a aproximadamente 256, y una relación de Al/M de entre 2 y 10, en la que M representa el Cu total y metales preciosos. En una realización, el metal precioso comprende platino y el contenido de platino está entre el 0,02 % y el 1,0 % en peso del catalizador, y la parte de carga es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 g/in<sup>3</sup> (de aproximadamente 0,0305 a aproximadamente 0,3050 g/cm<sup>3</sup>).

De acuerdo con una o más realizaciones de la invención, los catalizadores de RCS de CuCHA pueden estar dispuestos en un filtro con flujo por las paredes o el filtro de partículas catalizadas. Los revestimientos por baño CuCHA se pueden aplicar sobre un filtro poroso para proporcionar funciones de combustión de partículas, RCS y AMOX.

En una o más realizaciones de la presente invención, el catalizador comprende un componente de metal precioso, es decir, un componente de metal del grupo del platino. Por ejemplo, como se ha señalado anteriormente, los catalizadores AMOX normalmente incluyen un componente de platino. Los componentes de metales preciosos adecuados incluyen platino, paladio, rodio y mezclas de los mismos. Los diversos componentes (por ejemplo, CuCHA y el componente de metal precioso) del material catalítico se pueden aplicar al elemento de soporte refractario, es decir, el sustrato, como una mezcla de dos o más componentes o como componentes individuales en etapas secuenciales de un modo que serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica de la fabricación del catalizador. Como se ha descrito anteriormente y en los ejemplos, un método típico de fabricación de un catalizador de acuerdo con una realización de la presente invención es proporcionar el material catalítico en forma de un recubrimiento o capa de revestimiento por baño en las paredes de los pasos de flujo de gas de un miembro de soporte adecuado. Esto se puede lograr mediante la impregnación de un material de soporte de óxido de metal refractario particulado fino, por ejemplo, alúmina gamma, con uno o más componentes metálicos catalíticos, tales como un compuesto de metal precioso, es decir, del grupo del platino, u otros metales nobles o metales base, el secado y la calcinación las partículas de soporte impregnadas y la formación de una suspensión acuosa de estas partículas. Las partículas de la chabacita de cobre en bruto pueden estar incluidas en la suspensión. La alúmina activada se puede estabilizar térmicamente antes de que los componentes catalíticos se dispersen sobre la misma, como es bien conocido en la técnica, por impregnación, por ejemplo, con una solución de una sal soluble de bario, lantano, circonio, metal de tierras raras u otro precursor estabilizador adecuado y, posteriormente, el secado (por ejemplo, a 110 °C durante una hora) y la calcinación (por ejemplo, a 550 °C durante una hora) de la alúmina activada impregnada para formar un óxido metálico estabilizante disperso sobre la alúmina. Los catalizadores de metales base, opcionalmente, también pueden haberse impregnado en la alúmina activada, por ejemplo, por impregnación de una solución de un nitrato de metal base en las partículas de alúmina y la calcinación para proporcionar un óxido de metal base disperso en las partículas de alúmina.

El soporte se puede sumergir entonces en la suspensión de alúmina activada impregnada y la suspensión en exceso se puede eliminar para proporcionar un revestimiento por baño de la suspensión sobre las paredes de los pasos de flujo de gas del soporte. El soporte recubierto se seca y se calcina para proporcionar un revestimiento adherente del componente catalítico y, opcionalmente, el material de CHA de cobre, a las paredes de los pasos de los mismos. Se pueden proporcionar una o más capas adicionales al soporte. Después de que se aplique cada capa, o después de que se aplique el número de capas deseadas, el soporte se seca y se calcina para proporcionar un miembro de catalizador terminado, de acuerdo con una realización de la presente invención.

Como alternativa, las partículas de alúmina u otro soporte impregnado con el componente de metal precioso o de metal base se pueden mezclar con partículas en bruto o soportadas del material de chabacita de cobre en una suspensión acuosa, y esta suspensión mixta de partículas de componentes catalíticos y de partículas de material de chabacita de cobre se puede aplicar como revestimiento a las paredes de los pasos de flujo de gas del soporte.

Durante su uso, la corriente de gas de escape se puede poner en contacto con un catalizador preparado de acuerdo con realizaciones de la presente invención. Por ejemplo, los catalizadores CuCHA preparados de acuerdo con realizaciones de la presente invención son muy adecuados para el tratamiento de los gases de escape de los motores, que incluye motores diésel.

Sin pretender limitar la invención de ninguna manera, las realizaciones de la presente invención se describen con más detalle por los siguientes ejemplos.

#### EJEMPLO 1

Se preparó un catalizador CuCHA en polvo mezclando 100 g de la forma NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de CHA, que tiene una relación molar de sílice/alúmina de 30, con 400 ml de una solución de sulfato de cobre (II) 1,0 M. El pH se ajustó a 3,5 con ácido nítrico. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la forma NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de CHA y los iones de cobre por agitación de la suspensión a 80 °C durante 1 hora. A continuación se filtró la mezcla resultante, se lavó con 800

ml de agua desionizada en tres porciones hasta que el filtrado era transparente e incoloro, lo que indica que sustancialmente no quedó cobre soluble o libre en la muestra, y la muestra de lavado se secó a 90 °C. El proceso anterior que incluye el intercambio iónico, la filtración, el lavado y el secado se repitió una vez.

5 A continuación, el producto CuCHA resultante se calcinó a 640 °C al aire durante 6 horas. El catalizador CuCHA obtenido estaba compuesto por CuO al 2,41 % en peso, como se determina por análisis de ICP. Se preparó una suspensión CuCHA mezclando 90 g de CuCHA, como se ha descrito anteriormente, con 215 ml de agua desionizada. La mezcla se sometió a un molino de bolas. Se añadió 15,8 g de acetato de circonio en ácido acético diluido (que contiene el 30 % de ZrO<sub>2</sub>) a la suspensión con agitación.

10 La suspensión se revistió sobre núcleos de cerámica celulares de 1"Dx3"L, que tienen una densidad celular de 400 cpsi (celdas por pulgada cuadrada) (62 celdas por centímetro cuadrado) y un espesor de pared de 6,5 mils (165 µm). Los núcleos recubiertos se secaron a 110 °C durante 3 horas y se calcinaron a 400 °C durante 1 hora. El proceso de recubrimiento se repitió una vez para obtener una carga diana del revestimiento por baño de 2,4 g/in<sup>3</sup> (0,1464 g/cm<sup>3</sup>).

15 Se midió la eficiencia y selectividad de la reducción catalítica selectiva (RCS) de óxidos de nitrógeno de un núcleo de catalizador fresco añadiendo una mezcla de gas de alimentación de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 10 % de O<sub>2</sub>, 5 % de H<sub>2</sub>O, equilibrada con N<sub>2</sub> en un reactor en estado estacionario que contiene un núcleo de catalizador de 1"Dx3"L. La reacción se llevó a una velocidad espacial de 80.000 h<sup>-1</sup> a un intervalo de temperatura de 150 °C a 460 °C.

20 La se midió la estabilidad hidrotérmica del catalizador por envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador en presencia del 10 % de H<sub>2</sub>O a 800 °C durante 50 horas, seguido de la medición de la eficiencia y la selectividad de la RCS de los óxidos de nitrógeno por el mismo proceso que describe anteriormente para la evaluación de la RCS en un núcleo de catalizador fresco.

25 La Figura 1 es un gráfico que muestra la conversión de NO<sub>x</sub> o la formación de N<sub>2</sub>O frente a la temperatura para esta muestra. Estos resultados se resumen en la Tabla 1. Esta muestra, que no contenía cobre soluble antes de la calcinación como se indica por el color del filtrado descrito anteriormente, no presenta una mayor resistencia al envejecimiento térmico.

### EJEMPLO 1A

30 A la suspensión de recubrimiento del Ejemplo 1 se le añadió sulfato de cobre pentahidratado para llevar el nivel total de CuO al 3,2 %. La suspensión se revistió sobre monolito y se envejeció y se analizó para la RCS de NO<sub>x</sub> como se ha indicado anteriormente para el Ejemplo 1, excepto por que el monolito se calcinó a 640 °C. El rendimiento catalítico se comparó con el Ejemplo 1 en la Figura 1A. La adición de sulfato de cobre en la suspensión de revestimiento mejoró significativamente la estabilidad hidrotérmica y la actividad a baja temperatura.

### EJEMPLO 2

35 Se preparó un catalizador CuCHA en polvo mezclando 17 kg de la forma NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de CHA, que tiene una relación molar de sílice/alúmina de 30, con 68 l de una solución de sulfato de cobre (II) 1,0 M. El pH se ajustó a 3,5 con ácido nítrico. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la forma NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de CHA y los iones de cobre por agitación de la suspensión a 80 °C durante 1 hora. A continuación se filtró la mezcla resultante y se seca al aire. El proceso anterior que incluye el intercambio iónico y la filtración se repitió una vez. A continuación, la torta de filtro húmeda se volvió a suspender en 40 l de agua desionizada seguido de filtración y secado a 90 °C. A continuación, el producto CuCHA resultante se calcinó a 640 °C al aire durante 6 horas. El catalizador CuCHA obtenido estaba compuesto por CuO al 2,75 % en peso.

La preparación de la suspensión, el revestimiento y la evaluación de la RCS de NO<sub>x</sub> fueron los mismos que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 1. Este ejemplo contenía cobre libre, y presentaba una mejor estabilidad hidrotérmica en comparación con el Ejemplo 1.

### 45 EJEMPLO 3

Se preparó catalizador CuCHA que comprende el 3,36 % en peso de CuO por el mismo proceso que en el Ejemplo 2 seguido por una impregnación de humedad incipiente.

50 Utilizando el proceso del Ejemplo 2, se preparó 134 gramos de CuCHA al 3,11 % de CuO en peso. A este material, se le añadió una solución de sulfato de cobre compuesta por 1,64 g de sulfato de cobre pentahidratado y 105 ml de agua desionizada. La muestra impregnada se secó a 90 °C y se calcinó a 640 °C durante 6 horas.

La preparación de la suspensión, el revestimiento y la evaluación de la RCS de NO<sub>x</sub> fueron los mismos que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 1. Como se muestra en la Figura 3, la muestra que contiene más cobre no sometido a intercambio presentaba una mayor actividad a baja temperatura, además de estabilidad hidrotérmica.

#### EJEMPLO 4

5 Se preparó catalizador CuCHA que comprende el 3,85 % en peso de CuO solamente por un proceso de impregnación de humedad incipiente. Se impregnó una solución de sulfato de cobre compuesta por 18,3 g de sulfato de cobre pentahidratado y 168 ml de agua desionizada sobre 140 g de la forma NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de CHA, que tiene una relación molar de sílice/alúmina de 30. La muestra impregnada a continuación se secó a 90 °C y se calcinó a 640 °C durante 6 horas.

10 La preparación de la suspensión, el revestimiento y la evaluación de la RCS de NO<sub>x</sub> son las mismas que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 1. Como se muestra en la Figura 4, el Ejemplo 4 presentaba una disminución en el rendimiento entre 350 °C y 450 °C después del envejecimiento hidrotérmico.

#### EJEMPLO 5

15 Se preparó catalizador CuCHA que comprende el 1,94 % en peso de CuO por el mismo proceso que en el Ejemplo 1, excepto por que esta muestra se preparó por un único intercambio iónico.

La preparación de la suspensión, el revestimiento y la evaluación de la RCS de NO<sub>x</sub> son las mismas que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 1, excepto por que no se midió la estabilidad hidrotérmica.

#### EJEMPLO 6

20 Se preparó un catalizador CuCHA en polvo mezclando 0,2 g de la forma NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de CHA, que tiene una relación molar de sílice/alúmina de 15, con 16 ml de una solución de sulfato de cobre (II) 25 mM. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la forma NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de CHA y los iones de cobre por agitación de la suspensión a 80 °C durante 1 hora. A continuación se filtró la mezcla resultante, se lavó con agua desionizada y se secó a 90 °C. El proceso anterior que incluye el intercambio iónico, la filtración, el lavado y el secado se repitió una vez. A continuación, el producto CuCHA resultante se calcinó a 540 °C al aire durante 16 horas. El catalizador CuCHA obtenido estaba compuesto de CuO al 4,57 % en peso.

El polvo de catalizador se envejeció hidrotérmicamente en presencia del 10 % de H<sub>2</sub>O a 800 °C durante 50 horas, seguido de la medición de la eficiencia de la RCS de los óxidos de nitrógeno.

30 El rendimiento del catalizador se evaluó usando un reactor catalítico de microcanal que contiene un lecho de aproximadamente 12,6 mm<sup>3</sup> de catalizador. Se hizo pasar un caudal (temperatura y presión normal) de 500 cc/min de los reactivos, que consta de 500 ppm de NO<sub>x</sub>, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 10 % de O<sub>2</sub>, 5 % de H<sub>2</sub>O, equilibrada con He, además de 25 cc/min de vapor sobre el lecho a diferentes temperaturas (200, 250, 300, 350, 400, 450 y 500 °C) para determinar la reactividad del catalizador. Se determinó la conversión de NO<sub>x</sub> por 100 \* (NO<sub>x</sub> introd - NO<sub>x</sub> sacada)/(NO<sub>x</sub> introd) usando un analizador del espectro de masas.

#### EJEMPLO 7

35 Se preparó catalizador en polvo CuCHA que comprende el 2,94 % en peso de CuO mediante el mismo proceso que en el Ejemplo 6, que incluye el intercambio iónico, la filtración, el lavado, el secado, la calcinación y el envejecimiento hidrotérmico, excepto por que la relación molar de sílice/alúmina era 30 y que el proceso de intercambio iónico se repitió 4 veces.

La evaluación de la RCS del NO<sub>x</sub> es la misma que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 6.

#### EJEMPLO 8

40 Se preparó catalizador en polvo CuCHA que comprende el 0,45 % en peso de CuO por el mismo proceso que en el Ejemplo 6, que incluye el intercambio iónico, la filtración, el lavado, el secado, la calcinación y el envejecimiento hidrotérmico, excepto por que la relación molar de sílice/alúmina era 50.

La evaluación de la RCS del NO<sub>x</sub> es la misma que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 6.

45

**EJEMPLO 9**

Se preparó un catalizador CuCHA en polvo mezclando 15,0 g de la forma  $\text{NH}_4^+$  de CHA, que tiene una relación molar de sílice/alúmina de 256, con 61 ml de una solución de sulfato de cobre (II) 0,64 M. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la forma  $\text{NH}_4^+$  de CHA y los iones de cobre por agitación de la suspensión a 80 °C durante 1 hora. A continuación se filtró la mezcla resultante, se lavó con agua desionizada y se secó a 90 °C. El proceso anterior que incluye el intercambio iónico, la filtración, el lavado y el secado se repitió 4 veces. A continuación, el producto CuCHA resultante se calcinó a 540 °C al aire durante 16 horas. El catalizador CuCHA obtenido estaba compuesto de CuO al 2,63 % en peso.

El envejecimiento hidrotérmico y la evaluación de la RCS del  $\text{NO}_x$  fue la misma que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 6.

**EJEMPLO COMPARATIVO 10**

Se preparó un catalizador de zeolita en polvo Cu/Y con una relación molar de sílice/alúmina de 5 como se describe más adelante.

Se preparó un catalizador en polvo Cu/Y mezclando 500 g de la forma  $\text{NH}_4^+$  de zeolita Y, que tiene una relación molar de sílice/alúmina de ~5, con 2500 ml de una solución de sulfato de cobre (II) 0,1 M. El pH se encuentra entre 2,9 y 3,3. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la forma  $\text{NH}_4^+$  de zeolita y los iones de cobre por agitación de la suspensión a 80 °C durante 1 hora. A continuación se filtró la mezcla resultante, se lavó con agua desionizada y se secó a 90 °C. El proceso anterior que incluye el intercambio iónico, la filtración, el lavado y el secado se repitió durante un total de 5 intercambios donde el pH fue similar a lo anterior. El producto de zeolita Y Cu resultante se calcinó a 640 °C al aire durante 16 horas. El catalizador de zeolita Y Cu obtenido estaba compuesto por CuO al 4,60 % en peso.

La suspensión Cu/Y se preparó mezclando 200 g de Cu/Y, como se ha descrito anteriormente, con 400 ml de agua desionizada. La mezcla se molió haciéndola pasar dos veces a través de un Eigermill para obtener una suspensión que comprendía el 90 % de partículas más pequeñas que 8 micras. Se añadió 8,7 g de acetato de circonio en ácido acético diluido (que contiene el 30 % de  $\text{ZrO}_2$ ) a la suspensión con agitación.

La suspensión se revistió sobre núcleos de cerámica celulares de 1"Dx3"L, que tienen una densidad celular de 400 cpsi (celdas por pulgada cuadrada) (62 celdas por centímetro cuadrado) y un espesor de pared de 6,5 milésimas de pulgada (0,1651 mm). Se requieren dos capas para obtener una carga diana del revestimiento por baño de 1,6 g/in<sup>3</sup> (0,0976 g/cm<sup>3</sup>). Los núcleos recubiertos se secaron a 90 °C durante 3 horas, y los núcleos se calcinaron a 450 °C durante 1 hora después de la segunda etapa de secado.

El envejecimiento hidrotérmico y la evaluación de la RCS son los mismos que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto por que el envejecimiento se realizó a 750 °C durante 25 horas.

**EJEMPLO COMPARATIVO 11**

Se preparó un catalizador en polvo Cu/Beta que tiene una relación molar de sílice/alúmina de 35 usando un procedimiento similar a la muestra preparada en el Ejemplo 10. El envejecimiento hidrotérmico y la evaluación de la RCS son los mismos que se ha descrito en el Ejemplo 1.

Un resumen de los datos para los Ejemplos 1-5 y Ejemplos comparativos 10-11 se encuentra en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Ejemplo	Relación atómica de Cu/Al	% de CuO	Conversión de $\text{NO}_x$ (%)				Formación de $\text{N}_2\text{O}$ , ppm	
			210 °C, fresco	210 °C, envejecido	460 °C, fresco	460 °C, envejecido	460 °C, fresco	460 °C, envejecido
1	0,30	2,4 1	75	43	95	82	0,8	5,3
2	0,33	2,7 5	62	59	90	83	3,1	9,3

Ejemplo	Relación atómica de Cu/Al	% de CuO	Conversión de NO <sub>x</sub> (%)				Formación de N <sub>2</sub> O, ppm	
			210 °C, fresco	210 °C, envejecido	460 °C, fresco	460 °C, envejecido	460 °C, fresco	460 °C, envejecido
3	0,38	3,3 6	74	70	91	81	2,7	10,5
4	0,44	3,8 5	76	60	88	72	3,5	14,2
5	0,24	1,9 4	50	30	95	75	0,2	5,0
10	0,23	4,6	43	42	99	96	26	51
11	0,36	2,5	92	23	84	53	10	9,4
12	0,46	3,7	75	78	89	80	5,4	11,7
1A	0,40	3,2		61		82		11,3

La Tabla 1 indica que el Ejemplo 3 presentaba la mejor combinación de actividad a baja temperatura, actividad a alta temperatura y presentaba poca degradación debido al envejecimiento hidrotérmico.

5 La Tabla 2 muestra la conversión de NO<sub>x</sub> normalizada para los Ejemplos 6-9, que contenían diferentes relaciones molares de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y relaciones atómicas de Cu/Al. El Ejemplo 7 presentaba el mejor rendimiento. Aunque el rendimiento de los Ejemplos 6, 8 y 9 no era óptimo, cabe señalar que cada uno de los ejemplos se envejeció a una temperatura bastante alta de 800 °C. No todos los catalizadores experimentarán temperaturas tan elevadas, y se cree que las muestras envejecidas a temperaturas más bajas exhibirían un rendimiento aceptable a una relación de sílice/alúmina aceptable más amplia. Por ejemplo, en un sistema de tratamiento de gases de escape que tiene un catalizador de RCS aguas abajo de un filtro de partículas catalizadas, el RCS normalmente estaría expuesto a altas temperaturas, por ejemplo, superiores a aproximadamente 700 °C. Si el RCS está dispuesto sobre el FPC, el RCS puede experimentar temperaturas tan altas como aproximadamente 800 °C, o superiores. De acuerdo con realizaciones de la presente invención, se proporciona una mayor flexibilidad en la localización de un catalizador tal como un catalizador de RCS en un sistema de tratamiento de gases de escape debido a los catalizadores CuCHA que presentan una estabilidad hidrotérmica mejorada en comparación con otros tipos de materiales de zeolita. Cabría esperar que las muestras que tienen un intervalo de relación de sílice a alúmina entre aproximadamente 15 y 256 que experimentan temperaturas operativas por debajo de aproximadamente 800 °C presentasen una conversión aceptable de NO<sub>x</sub> a baja temperatura. Por lo tanto, de acuerdo con realizaciones de la invención, relaciones de sílice a alúmina de aproximadamente 15 a aproximadamente 256 están dentro del alcance de la invención, sin embargo, intervalos más estrechos que tienen un punto final inferior del intervalo de aproximadamente 10, 20, aproximadamente 25 y aproximadamente 30 y un punto final superior del intervalo de 150, 100, 75, 50 y 40 están dentro del alcance de la invención.

Tabla 2

Ejemplo	Relación molar SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% de CuO	Relación atómica de Cu/Al	Conversión de NO <sub>x</sub> , envejecido, normalizado		
				200 °C	250 °C	300 °C
6	15	4,57	0,30	0,34	0,61	0,81
7	30	2,94	0,36	1,00	1,00	0,98
8	50	0,45	0,089	0,39	0,54	1,00
9	256	2,63	2,6	0,10	0,70	0,88

**EJEMPLO 12: ESTUDIO DE INHIBICIÓN DE CuCHA**

Las muestras analizadas en este Ejemplo se prepararon como sigue. Se preparó un catalizador CuCHA en polvo mezclando 250 g de la forma  $\text{NH}_4^+$  de CHA, que tiene una relación de sílice/alúmina de 30 mol, con 2,0 l de una solución de sulfato de cobre (II) 0,1 M. El pH se ajustó a 3,0 a 3,4 con ácido nítrico. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la forma  $\text{NH}_4^+$  de CHA y los iones de cobre por agitación de la suspensión a 80 °C durante 1 hora. A continuación se filtró la mezcla resultante, se lavó con agua desionizada y se secó a 90 °C. El proceso anterior que incluye el intercambio iónico, la filtración, el lavado y el secado se repitió durante un total de 5 veces. A continuación, el producto CuCHA resultante se calcinó a 640 °C al aire durante 16 horas. El catalizador CuCHA obtenido estaba compuesto de CuO al 3,68 % en peso.

Se investigó el impacto del CO, propeno, n-octano y el agua sobre la actividad RCS de CuCHA a temperaturas de 170, 200, 250, 300 y 350 °C. Los núcleos de catalizadores se analizaron en una mezcla de escape diésel simulada. Las principales concentraciones de gases fueron las siguientes: 500 ppm de NO, 500 ppm de  $\text{NH}_3$ , 10 % de  $\text{CO}_2$  y 10 % de  $\text{O}_2$ . Se añadieron los siguientes componentes secuencialmente para investigar el efecto en la conversión de  $\text{NO}_x$ : 5 % de  $\text{H}_2\text{O}$ , 300 ppm de  $\text{C}_3\text{H}_6$  como C1, 600 ppm de  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Como C1, 100 ppm de octano como C1 y 500 ppm de CO. La velocidad espacial de los experimentos se ajustó a  $142.000 \text{ h}^{-1}$ . Se dejó que la reacción alcanzase el estado de equilibrio en los puntos de temperatura de 170 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C y 350 °C y se registraron las conversiones posteriores y las interacciones de componentes. Se realizó el análisis de los gases de NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{C}_3\text{H}_6$  y  $\text{H}_2\text{O}$  utilizando un FTIR MKS 2030 Multigas funcionando a una resolución de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Los resultados se resumen en la Figura 5. A bajas temperaturas de 170 °C y 200 °C, el agua era el inhibidor principal, el alto nivel de propeno a 200 ppm (600 ppm C1) inhibía ligeramente a 200 °C, 100 ppm de propeno (300 ppm C1), CO, y n-octano no tuvieron ningún impacto. A temperaturas superiores a 250 °C, se observó que el agua era un promotor. Ninguno de los componentes de la prueba inhibe la conversión de  $\text{NO}_x$  a 250 °C, por el contrario, eran todos promotores. A 300 °C, el CO y el n-octano promovieron la RCS de  $\text{NO}_x$ , mientras que 600 ppm de C1 propeno inhibe la reacción. A 350 °C, a solo 600 ppm de C1 propeno presentaba una inhibición menor, y los otros componentes todos tuvieron un efecto positivo. Se cree que este comportamiento es mejor que el comportamiento de otros catalizadores de RCS promovidos por Cu que utilizan zeolitas de poro medio y grande, por ejemplo, beta zeolitas. Los catalizadores de RCS se sabe que son susceptibles al envenenamiento transitorio por hidrocarburos de cadena larga, que pueden rellenar los poros con coque. Estas pruebas muestran que la zeolita CuCHA de poro pequeño no presenta este problema.

**EJEMPLO 12A**

ENSAYO DE ALMACENAMIENTO/LIBERACIÓN DE HC:

GASES Y APARATO:

Un núcleo de catalizador de CuCHA recubierto sobre un monolito cerámico (400 cpsi (62 celdas por centímetro cuadrado)/6 milésimas de pulgada (0,1524 mm)) que presenta una sección transversal de 144 celdas abiertas y 1" de longitud se envejeció en primer lugar durante 50 h a 800 °C en el 10 % de  $\text{H}_2\text{O}$  y el 10 % de  $\text{O}_2$ , con el resto de nitrógeno. A continuación, el catalizador se pone en un reactor de laboratorio. El catalizador se expuso a una mezcla de gas que comprende el 4 % de  $\text{H}_2\text{O}$  y el 14 % de  $\text{O}_2$ , 100 ppm de NO, el resto de  $\text{N}_2$  y se calentó a 100 °C. Después de estabilizar la temperatura a 100 °C, se añadió una mezcla de tolueno y octano a través del controlador de flujo de masa a fin de lograr una concentración objetivo de 100 ppm de C1 como octano y 100 ppm de C1 como tolueno, a una velocidad espacial total de  $104 \text{ kh}^{-1}$ . El gas efluente se condujo a través de una cámara de postcombustión que estaba compuesta de un catalizador de oxidación a base de Pt/alúmina y se mantuvo a una temperatura constante de 600 °C. Las emisiones de hidrocarburos que incluyen los productos de oxidación parcial y CO que pudieran formarse sobre el catalizador de CuCHA se oxidan en  $\text{CO}_2$  cuando pasan por el dispositivo de poscombustión. El  $\text{CO}_2$  efluente de la cámara de postcombustión se controla mediante un analizador IR de  $\text{CO}_2$ . En paralelo, se ha analizado con un analizador FID-HC una corriente de deslizamiento del efluente del catalizador CuCHA sin pasar por la cámara de postcombustión.

PROTOCOLO DE ENSAYO:

Después de estabilizar el catalizador CuCHA a 100 °C en una mezcla del 4 % de  $\text{H}_2\text{O}$ , 14 % de  $\text{O}_2$ , 100 ppm de NO, resto de  $\text{N}_2$ , se introdujo la mezcla de hidrocarburos de octano y tolueno. Durante 10 min la temperatura del catalizador se mantuvo a 100 °C. Durante este período, los HC se almacenan sobre el catalizador que da lugar a una señal de salida de post-combustión de  $\text{CO}_2$  por debajo de la concentración de entrada de HC. Después del período de almacenamiento, la temperatura se eleva linealmente desde 100 °C a 600 °C en una rampa de 20 °C/min. La señal de post-combustión de  $\text{CO}_2$  aumenta bruscamente, que es debido a la liberación de los HC almacenados del catalizador. Una vez completada la desorción, la señal del  $\text{CO}_2$  vuelve al valor basal (=concentración de gas de alimentación). A medida que aumenta la temperatura, una pequeña disminución del  $\text{CO}_2$

que sale de la cámara de postcombustión por debajo del nivel de gas de alimentación indica un segundo tipo de eliminación de HC que se debe a la deposición de depósitos carbonosos formados a partir del tolueno y el octano sobre el catalizador. A medida que la temperatura aumenta aún más, todo depósito carbonoso formado se quemará y causará una elevación de la señal de salida de postcombustión del CO<sub>2</sub>. Una vez completada la combustión de los depósitos carbonosos, la señal de post-combustión del CO<sub>2</sub> volverá a su valor inicial con el tiempo.

#### ANÁLISIS DE LOS DATOS:

La señal de post-combustión del CO<sub>2</sub> se evaluó cuantitativamente con el fin de determinar la cantidad de HC que se almacenan, se liberan, se depositan como coque y como coque calcinado. Las correspondientes intersecciones de las trazas del CO<sub>2</sub> que salen de la cámara de postcombustión se muestran en la Figura 5A con la concentración de gas de alimentación de HC utilizadas como límites de integración. Para el ejemplo de CuCHA estos límites de integración estaban aproximadamente entre 0 y 800 para el almacenamiento, entre 800 y 1000 para la liberación, y entre 1000 y 1400 para la coquización, respectivamente. La cantidad de HC que se almacenan, se liberan, se depositan en forma de coque y posteriormente se calcinan se expresan como mg de HC basado en la relación promedio de C:H de los HC de la corriente de alimentación.

#### RESULTADOS:

Este experimento se llevó a cabo con catalizadores de RCS de Cu-Y (después de envejecer durante 25 h a 750 °C en el 10 % de H<sub>2</sub>O, 10 % de O<sub>2</sub>, el resto de N<sub>2</sub>) y Fe-Beta (después de envejecer durante 50 h a 800 °C en el 10 % de H<sub>2</sub>O, 10 % de O<sub>2</sub>, el resto de N<sub>2</sub>) del mismo volumen en las mismas condiciones. En el caso de CuCHA, parece que hay muy poca coquización y por lo tanto no hay señal de calcinación apreciable. Los resultados se representan gráficamente en la Figura 5B. Es evidente que el catalizador CuCHA almacena la menor cantidad de HC, de los cuales, la mayor parte se libera en forma de HC y poco se deposita en forma de coque. El catalizador de Cu-Y por el contrario formó una cantidad sustancial de depósitos carbonosos a temperaturas que oscilan entre aproximadamente 200 °C y 450 °C. Parte del coque acumulado posteriormente se calcina a temperaturas más altas.

#### EJEMPLO 13: PREPARACIÓN DE CATALIZADOR AMOX

Se preparó un catalizador de oxidación de amoníaco que comprende un CuCHA como en el Ejemplo 12 y que tiene un contenido de cobre del 3,68 % medido como CuO, y una relación de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 30. Este material se revistió sobre un soporte de cordierita monolítica convencional, que tiene una geometría de celdas cuadrada de 400 celdas/in<sup>3</sup>, para proporcionar una carga total de 2,40 g/in<sup>3</sup> (0,1464 g/cm<sup>3</sup>) en base al volumen aparente del monolito. A continuación, este monolito pre-recubierto se sumerge en una solución de un precursor que contiene platino (un complejo de hidroxilamina de platino) para distribuir completa y uniformemente el precursor de platino en la pieza. La pieza se secó a 110 °C y después se calcinó a 450 °C durante una hora. Esto proporcionó una carga de platino sobre la pieza de 4,3 g/ft<sup>3</sup> (0,1518 g/l) en base al volumen aparente del monolito. De este modo el catalizador tenía la siguiente composición: 3,68 % de CuO + 0,10 % de Pt soportado sobre CuCHA, recubierto por un soporte 400/6 de cordierita convencional a una carga de la pieza total de aproximadamente 2,4 g/in<sup>3</sup> (0,1464 g/cm<sup>3</sup>). La relación atómica de Al:Cu:Pt en el presente catalizador es de aproximadamente 190:90:1. La relación de Al/M (M = Cu + Pt) es igual a aproximadamente 2,1.

#### EJEMPLO 14 – ENSAYO DE LAS MUESTRAS DEL EJEMPLO 13

Se midieron la eficacia de eliminación de amoníaco y las selectividades del producto de oxidación de los núcleos de catalizador AMOX envejecidos hidrotérmicamente preparados como se describe en el Ejemplo 13 añadiendo una mezcla de gas de alimentación de 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 10 % de O<sub>2</sub>, 5 % de H<sub>2</sub>O, con el resto de N<sub>2</sub> (como aire) a un reactor en estado estacionario que contiene un núcleo catalizador cilíndrico largo de 3,0 pulgadas (7,62 cm) con una sección transversal facial que contiene 144 celdas abiertas. La reacción se lleva a cabo a una velocidad espacial de 100.000 hr<sup>-1</sup> a través de un intervalo de temperatura de 150 °C a 460 °C. Las condiciones de envejecimiento hidrotérmico son 10 horas a 700 °C con el 10 % de H<sub>2</sub>O en el aire. La Figura 6 es un gráfico que muestra las emisiones en comparación con las de una muestra de CuCHA envejecida hidrotérmicamente. Los datos muestran 1) la conversión de NH<sub>3</sub> altamente selectiva a N<sub>2</sub> catalizada por el catalizador CuCHA en ausencia de impregnación de Pt, y 2) que la conversión de NH<sub>3</sub> se puede mejorar drásticamente mediante la inclusión del componente de platino sin comprometer la alta selectividad del N<sub>2</sub>. Esto último es importante en el sentido de que la técnica anterior muestra que el platino como una gasa metálica o soportado sobre otros óxidos o soportes zeolíticos generalmente es selectivo para la producción de N<sub>2</sub>O o NO<sub>x</sub>.

#### EJEMPLO 15

Comparación de la formulación de CuCHA sobre un sustrato con flujo que atraviesa y un filtro con flujo por las paredes a cargas comparables. Un filtro con flujo por las paredes se revistió con el mismo catalizador que el soporte catalítico con flujo que atraviesa del Ejemplo 3 y se midieron las dos muestras para comparar su actividad catalítica.

Se preparó una suspensión de CuCHA mezclando 90 g de CuCHA, como se ha descrito anteriormente, con 215 ml de agua desionizada. La mezcla se muele con bolas durante 11 horas para obtener una suspensión que comprendía el 90 % de partículas más pequeñas que 10 µm. A la suspensión se le añadió 15,8 g de acetato de circonio en ácido acético diluido (que contiene el 30 % de ZrO<sub>2</sub>) con agitación.

- 5 La suspensión se revistió sobre núcleos celulares de filtro con flujo por las paredes de cerámica de 1"Dx6"L, que tienen una densidad celular de 300 cpsi (celdas por pulgada cuadrada) (46,5 celdas por centímetro cuadrado) y un espesor de pared de 12 milésimas de pulgada (0,3048 mm). Los núcleos recubiertos se secaron a 120 °C durante 3 horas y se calcinó a 540 °C durante 1 hora. El proceso de recubrimiento se repitió una vez para obtener una carga diana del revestimiento por baño de 2,0 g/in<sup>3</sup> (0,1220 g/cm<sup>3</sup>).
- 10 La eficiencia y selectividad de la reducción catalítica selectiva (RCS) de óxidos de nitrógeno de un núcleo de catalizador fresco se midió añadiendo una mezcla de gas de alimentación de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 10 % de O<sub>2</sub>, 5 % de H<sub>2</sub>O, equilibrada con N<sub>2</sub> en un reactor en estado estacionario que contiene un núcleo de catalizador de 1"Dx6"L. La reacción se llevó a una velocidad espacial de 40.000 h<sup>-1</sup> a través de un intervalo de temperatura de 150 °C a 400 °C.
- 15 Se midió la estabilidad hidrotérmica del catalizador por envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador en presencia del 10 % de H<sub>2</sub>O a 750 °C durante 25 horas, seguido de la medición de la eficiencia y la selectividad de la RCS de los óxidos de nitrógeno por el mismo proceso que se ha descrito anteriormente para la evaluación de la RCS en un núcleo de catalizador fresco.

La Tabla 3 a continuación muestra la comparación del rendimiento de la RCS envejecida hidrotérmicamente del CuCHA recubierto sobre un filtro frente al CuCHA recubierto sobre un soporte catalítico con flujo que atraviesa.

Tabla 3: Comparación de rendimiento de la RCS (% de conversión) del filtro y de los sustratos con flujo que atraviesa

NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Formación de N <sub>2</sub> O (ppm)	Temperatura de la muestra (°C)
CuCHA con flujo que atraviesa, envejecido 50 h a 800 °C con el 10 % de agua					
74,6	83,5	75,0	76,9	8,4	211
96,3	95,6	96,2	93,9	9,2	255
97,6	97,5	97,6	97,3	7,6	309
82,7	36,5	81,0	98,1	12,3	441
CuCHA sobre el filtro, envejecido 25 h a 750 °C con el 10 % de agua					
74,7	81,5	75,1	76,0	8,8	207
96,4	96,1	96,4	96,5	9,9	255
98,6	97,7	98,5	96,8	8,7	304
96,2	90,7	95,9	98,7	8,2	352
91,1	62,4	89,8	99,4	11,7	400

A pesar de algunas diferencias en los detalles experimentales exactos, la comparación claramente respalda la equivalencia del rendimiento catalítico de CuCHA sobre el núcleo del filtro y el catalizador monolítico con flujo que atraviesa.

#### EJEMPLO 16

**Se prepara una suspensión de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-CHA mezclando 608 g de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-CHA, que tiene una relación molar de sílice/alúmina de 30, con 796 ml de agua desionizada. La mezcla se molió utilizando un molino Netzsch para obtener**

una suspensión que comprendía el 90 % de partículas más pequeñas que 8,4  $\mu\text{m}$ . Se añadió 106 g de acetato de circonio en ácido acético diluido (que contiene el 30 % de  $\text{ZrO}_2$ ) a la suspensión con agitación.

5 La suspensión se revistió sobre núcleos de cerámica celulares de 1"Dx3"L, que tienen una densidad celular de 400 cpsi (62 celdas por centímetro cuadrado) y un espesor de pared de 6,5 milésimas de pulgada (0,1651 mm). Los núcleos recubiertos se secaron a 110 °C durante 3 horas. El proceso de recubrimiento se repitió una vez para obtener una carga diana del revestimiento por baño de 2,4  $\text{g/in}^3$  (0,1464  $\text{g/cm}^3$ ).

10 A continuación, este monolito pre-recubierto se sumerge en una solución 0,25 M de acetato de cobre durante 5 minutos a temperatura ambiente. El núcleo se sometió a soplado suavemente con una pistola de aire y se secó a 110 °C durante 3 horas y a continuación se calcinó a 400 °C durante 1 hora. Esto proporcionó una carga de CuO en CHA del 2,72 % en peso en base al peso de CHA sobre el monolito.

La evaluación de la RCS de  $\text{NO}_x$  del catalizador fresco fue la misma que se describe para el Ejemplo 1. Se midió la estabilidad hidrotérmica del catalizador por envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador en presencia del 10 % de vapor a 850 °C durante 6 horas, seguido de la medición de la eficiencia de la RCS de  $\text{NO}_x$  como se indica para el catalizador fresco.

15 La Figura 7 es un gráfico que muestra la conversión de  $\text{NO}_x$  y la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  frente a la temperatura para esta muestra.

#### EJEMPLO 17

20 12,1 g de monohidrato de acetato de cobre se disolvió en 420 g de agua desionizada, a continuación, se añadió 141 g de  $\text{NH}_4^+$ -CHA, que tiene una relación de sílice/alúmina de 30 moles. La mezcla se molió utilizando un molino Netzsch para obtener una suspensión que comprendía el 90 % de partículas más pequeñas que 3,5  $\mu\text{m}$ .

25 La suspensión se revistió sobre núcleos de cerámica celulares de 1"Dx3"L, que tienen una densidad celular de 400 cpsi (62 celdas por centímetro cuadrado) y un espesor de pared de 6,5 milésimas de pulgada (0,1651 mm). Los núcleos recubiertos se secaron a 110 °C durante 3 horas. El proceso de recubrimiento se repitió dos veces para obtener una carga diana del revestimiento por baño de 2,4  $\text{g/in}^3$  (0,1464  $\text{g/cm}^3$ ). Los núcleos recubiertos se calcinaron entonces a 400 °C durante 1 hora. Esto proporciona una carga de CuO en CHA de 3,3 % en peso.

La evaluación de la RCS de  $\text{NO}_x$  del catalizador fresco fue la misma que se describe para el Ejemplo 1. Se midió la estabilidad hidrotérmica del catalizador por envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador en presencia del 10 % de vapor a 850 °C durante 6 horas, seguido de la medición de la eficiencia de la RCS de  $\text{NO}_x$  como se indica para el catalizador fresco.

30 La Figura 8 es un gráfico que muestra la conversión de  $\text{NO}_x$  y la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  frente a la temperatura para esta muestra.

#### EJEMPLO 18

35 Se preparó un catalizador en polvo de CuCHA por intercambio iónico con acetato de cobre. Se preparó una solución de monohidrato de acetato de cobre (II) 0,40 M disolviendo 89,8 g de la sal de cobre en 1,125 l de agua desionizada a 70 °C. A continuación se añadió 300 g de CHA en forma de  $\text{NH}_4^+$  a esta solución. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre CHA en forma de  $\text{NH}_4^+$  y los iones de cobre por agitación de la suspensión a 70 °C durante 1 hora. El pH se encontraba entre 4,8 y 4,5 durante la reacción. A continuación se filtró la mezcla resultante, y se lavó hasta que el filtrado tenía una conductividad de  $<200 \mu\text{Scm}^{-1}$ , lo que indica que sustancialmente no quedó cobre soluble o libre en la muestra, y la muestra de lavado se secó a 90 °C. El catalizador de CuCHA obtenido estaba compuesto por CuO al 3,06 % en peso y  $\text{Na}_2\text{O}$  a 140 ppm.

La preparación de la suspensión, el revestimiento y la evaluación de la RCS de  $\text{NO}_x$  fueron los mismos que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 1. Como se muestra en la Figura 7, el Ejemplo 18 presentaba el mismo rendimiento de RCS que en el Ejemplo 3 que se preparó por el doble de intercambio de iones con sulfato de cobre, además de una impregnación de humedad incipiente.

#### 45 EJEMPLO 19

Se preparó catalizador CuCHA que comprende el 2,99 % en peso de CuO por el mismo proceso que en el Ejemplo 18, excepto por que esta muestra se preparó en solución 0,30 M de Cu.

**EJEMPLO 20**

Se preparó catalizador CuCHA que comprende el 2,69 % en peso de CuO por el mismo proceso que en el Ejemplo 18, excepto por que el intercambio iónico se procesó a 45 °C.

**EJEMPLO 21**

5 Se preparó catalizador CuCHA que comprende el 2,51 % en peso de CuO por el mismo proceso que en el Ejemplo 19, excepto por que el intercambio iónico se procesó a 45 °C.

Las cargas de Cu de los Ejemplos 18-21 se comparan con las del Ejemplo 1 en la Tabla 4. Vemos que el acetato de cobre es más eficiente que el sulfato de cobre para proporcionar la carga de Cu deseada con una baja concentración de solución de cobre a menor temperatura de reacción.

10 Tabla 4

Ejemplo	Sal de Cu	Conc. de Cu <sup>2+</sup> , M	T de reacción, °C	% en peso de CuO
1	sulfato de Cu	1,0	80	2,41
18	acetato de Cu	0,40	70	3,06
19	acetato de Cu	0,30	70	2,99
20	acetato de Cu	0,40	45	2,69
21	acetato de Cu	0,30	45	2,51

**EJEMPLO 22- Envejecimiento hidrotérmico y análisis químico del Ejemplo 2**

15 El polvo de Cu/CHA preparado en el Ejemplo 2 se envejeció hidrotérmicamente en presencia del 10 % de H<sub>2</sub>O en aire a 800 °C durante 48 horas. El material analizado a partir del Ejemplo 2 se marca como Ejemplo 22 en las figuras 11 y 12 y en las Tablas 5 y 6. La muestra envejecida hidrotérmicamente se marca como Ejemplo 22A en las Tablas 5 y 6 y las figuras 11 y 12.

20 Los patrones de difracción en polvo de rayos X se determinaron mediante técnicas convencionales. Los ajustes del generador son de 45 kV y 40 mA. La óptica del difractómetro consiste en una rendija de divergencia variable, ranuras de Soller de haz incidente, una ranura de recepción, un monocromador de grafito, y un contador de centelleo utilizando la geometría de parafofocus Bragg-Brentano. Las separaciones d se calcularon a partir de los parámetros de red de a = 13,58 y c = 14,76 Å para el Ejemplo 22 y a = 13,56 y c = 14,75 Å para el Ejemplo 22A. Los parámetros de red se determinaron mediante el escaneo de la muestra con LaB6 mezclado como patrón interno. El intervalo de datos fue de 15-38,5 grados dos theta usando un tamaño de paso de 0,01 y contando durante 5 segundos. El patrón resultante se corre a través de un perfil de refinamiento en el software JADE. Los parámetros de red de LaB6 se mantuvieron constantes a 5,169 Å para compensar los errores de desplazamiento de la muestra. La Tabla 5 muestra las líneas de difracción de polvo de rayos X para el Ejemplo 22 y el Ejemplo 22A. La estructura cristalina CHA se mantuvo después del envejecimiento con vapor a 800 °C durante 48 horas.

Tabla 5

Ejemplo 22			Ejemplo 22A		
2-Theta	d (Å)	2-Theta	d (Å)	2-Theta	d (Å)
9,63	9,201	9,63	9,201	9,63	9,201
13,02	6,793	13,02	6,793	13,02	6,793
14,15	6,252	14,15	6,252	14,15	6,252

# ES 2 618 416 T3

Ejemplo 22			Ejemplo 22A		
2-Theta	d (Å)	2-Theta	d (Å)	2-Theta	d (Å)
16,21	5,465	16,21	5,465	16,21	5,465
18,01	4,921	18,01	4,921	18,01	4,921
19,28	4,600	19,28	4,600	19,28	4,600
20,85	4,258	20,85	4,258	20,85	4,258
22,29	3,985	22,29	3,985	22,29	3,985
22,65	3,922	22,65	3,922	22,65	3,922
23,33	3,809	23,33	3,809	23,33	3,809
25,27	3,521	25,27	3,521	25,27	3,521
26,22	3,397	26,22	3,397	26,22	3,397
27,98	3,186	27,98	3,186	27,98	3,186
28,53	3,126	28,53	3,126	28,53	3,126
29,91	2,985	29,91	2,985	29,91	2,985
30,98	2,885	30,98	2,885	30,98	2,885
31,21	2,864	31,21	2,864	31,21	2,864
31,48	2,840	31,48	2,840	31,48	2,840
31,99	2,795	31,99	2,795	31,99	2,795
32,75	2,733	32,75	2,733	32,75	2,733
33,73	2,655	33,73	2,655	33,73	2,655
33,95	2,639	33,95	2,639	33,95	2,639
34,92	2,568	34,92	2,568	34,92	2,568
35,38	2,535	35,38	2,535	35,38	2,535
36,50	2,460	36,50	2,460	36,50	2,460
38,72	2,324	38,72	2,324	38,72	2,324
38,90	2,313	38,90	2,313	38,90	2,313
39,13	2,300	39,13	2,300	39,13	2,300
39,56	2,276	39,56	2,276	39,56	2,276
39,78	2,264	39,78	2,264	39,78	2,264

Se recogieron los espectros de reflectancia difusa UV/VIS expresados por F(R) usando un accesorio de reflectancia difusa con una esfera de integración y de referencia recubierta con BaSO<sub>4</sub> dentro de un espectrómetro Cary 300 UV-Vis. Los espectros UV/VIS del Ejemplo 22 y 22A se muestran en la Figura 11.

5 La Tabla 6 enumera los datos de RMN MAS de <sup>29</sup>Si y el marco calculado de la relación atómica de Si/Al del Ejemplo 22 y 22A. Los datos para el CHA y el CHA envejecido a 800 °C, 48 horas, con el 10 % de vapor también se incluyen para la comparación. Los datos indican que tiene lugar un grado de desaluminación durante el envejecimiento de ambas muestras de CHA y Cu/CHA. Sin embargo, la muestra de Cu/CHA sufre mucha menos desaluminación tras el envejecimiento. También se observa que el propio proceso de intercambio de Cu altera ligeramente el marco de relación atómica de Si/Al de 15 a 17.

10 La Figura 12 muestra el espectro de <sup>27</sup>Al (resonancia magnética nuclear de rotación de ángulo mágico, RMN MAS) del Ejemplo 22 y 22A, así como las muestras de CHA y CHA envejecido. Los espectros indican que algunas de las especies de Al tetraédrico se convierten a especies penta- y octa-coordinadas tras el intercambio de Cu. Los espectros respaldan firmemente que la muestra de Cu/CHA sufre mucha menos desaluminación tras el envejecimiento de la muestra de CHA.

15 Tabla 6

Muestra	% de intensidad				Si/Al
	Si (0Al) -114 ppm	Si (0Al) -111 ppm	Si (1Al) -105 ppm	Si (1Al) -101 ppm	
CHA	2	71	16	11	15
CHA envejecido	0	95	1	4	82
Ejemplo 22	2	75	19	5	17
Ejemplo 22A	4	85	11	<1	34

En la Figs. 10A, 10B y 10C se muestran ejemplos de realización de sistemas de tratamiento de emisiones. En la Figura 10 A se representa esquemáticamente una realización del sistema de tratamiento de las emisiones de la invención indicada como 11A. Los gases de escape, que contienen los contaminantes gaseosos (incluidos los hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y NO<sub>x</sub>) y partículas, se transportan desde el motor 19 a una posición aguas abajo en el sistema de escape, donde se añade un reductor, es decir, amoniaco o un precursor de amoniaco, a la corriente de escape. El reductor se inyecta como aerosol a través de una boquilla (no mostrada) en la corriente de escape. La urea acuosa que se muestra en una línea 25 puede servir como precursor de amoniaco que se puede mezclar con el aire en otra línea 26 en una estación de mezcla 24. Se puede utilizar la válvula 23 para medir cantidades precisas de urea acuosa que se convierten en la corriente de escape a amoniaco.

La corriente de escape con el amoniaco añadido se transporta al sustrato catalítico de RCS 12 (también denominado en el presente documento, incluyendo las reivindicaciones, como "el primer sustrato") que contiene CuCHA de acuerdo con una o más realizaciones. Al pasar por el primer sustrato 12, el componente NO<sub>x</sub> de la corriente de escape se convierte por reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub> a N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Además, el exceso de NH<sub>3</sub> que sale de la zona de entrada se puede convertir mediante oxidación por un catalizador de oxidación de amoniaco aguas abajo (no mostrado) que también contiene CuCHA para convertir el amoniaco a N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El primer sustrato normalmente es un sustrato con flujo que atraviesa monolítico.

En la Figura 10B se representa una realización alternativa del sistema de tratamiento de emisiones, denotada como 11B, que contiene un segundo sustrato 27 interpuesto entre el inyector de NH<sub>3</sub> y el primer sustrato 12. En esta realización, el segundo sustrato se recubre con una composición catalítica de RCS que puede ser la misma composición que se utiliza para recubrir el primer sustrato 12 o una composición diferente. Una característica ventajosa de esta realización es que las composiciones catalíticas de RCS que se utilizan para revestir el sustrato se pueden seleccionar para optimizar la conversión de NO<sub>x</sub> para las condiciones de funcionamiento características de ese sitio a lo largo del sistema de escape. Por ejemplo, el segundo sustrato se puede recubrir con una composición catalítica de RCS que es más adecuada para temperaturas operativas más altas experimentadas en los segmentos aguas arriba del sistema de escape, mientras que se puede utilizar otra composición de RCS para recubrir el primer sustrato (es decir, la zona de entrada del primer sustrato) que se adapta mejor a una temperatura de escape más fría que se experimenta en los segmentos aguas abajo del sistema de escape.

5 En la realización representada en la Figura 10B, el segundo sustrato 27 puede ser un flujo de panel a través del sustrato, un sustrato de espuma de celdas abiertas o un sustrato con flujo por las paredes en forma de panel. En las configuraciones de esta forma de realización en las que el segundo sustrato es un sustrato con flujo por las paredes o un filtro de espuma de celda abierta de alta eficiencia, el sistema puede eliminar más del 80 % de las partículas, que incluyen la fracción de hollín y el SOF. Se ha descrito un sustrato con flujo por las paredes recubierta de RCS y su utilidad en la reducción de NO<sub>x</sub> y de las partículas, por ejemplo, en la solicitud de patente de Estados Unidos pendiente de tramitación n.º 10/634.659, presentada el 5 de agosto de 2003.

10 En algunas aplicaciones, puede ser ventajoso incluir un catalizador de oxidación aguas arriba del sitio de inyección del precursor de amoníaco/amonio. Por ejemplo, en la realización representada en la Figura 10C, hay dispuesto un catalizador de oxidación sobre un sustrato catalítico 34. El sistema de tratamiento de emisiones de 11C está provisto del primer sustrato 12 y, opcionalmente, incluye un segundo sustrato 27. En esta realización, la corriente de escape se transmite primero al sustrato catalítico 34 en el que se quemán al menos algunos de los hidrocarburos gaseosos, el CO y las partículas a componentes inocuos. Además, una fracción significativa del NO del componente de NO<sub>x</sub> de los gases de escape se convierte en NO<sub>2</sub>. Relaciones superiores de NO<sub>2</sub> en el componente de NO<sub>x</sub> facilitan la  
15 reducción de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O sobre el catalizador(es) de RCS situado aguas abajo. Se apreciará que en la realización mostrada en la Figura 10C, el primer sustrato 12 puede ser un filtro de partículas catalizadas, y el catalizador de RCS puede estar dispuesto sobre el filtro de partículas catalizadas. En una realización alternativa, el segundo sustrato 27 que comprende un catalizador de RCS puede estar situado aguas arriba de sustrato catalítico 34.

20 Se describen métodos para preparar y utilizar catalizadores de zeolita que tienen la estructura cristalina CHA. Los catalizadores se pueden usar para eliminar óxidos de nitrógeno de un medio gaseoso a través de un amplio intervalo de temperaturas y presenta estabilidad hidrotérmica a altas temperaturas de reacción. Los catalizadores de zeolita incluyen un soporte de zeolita que tiene una relación de sílice a alúmina de 15:1 a 256:1 y una relación de cobre a alúmina de 0,25:1 a 0,5:1.

25

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para la fabricación de un catalizador que comprende: una zeolita que tiene la estructura cristalina CHA y una relación molar de sílice a alúmina de 15 a 256 y una relación atómica de cobre a aluminio de 0,25-0,50, en el que el cobre sometido a intercambio iónico se intercambia utilizando acetato de cobre.
- 5 2. El método de la reivindicación 2, en el que el acetato de cobre es monohidrato de acetato de cobre.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el catalizador tiene una relación molar de sílice a alúmina de 25 a 40 y una relación atómica de cobre de aluminio de 0,30 a 0,50.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador contiene al menos el 2,00 por ciento en peso de óxido de cobre.
- 10 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la reacción de intercambio iónico se produce entre el  $\text{NH}_4^+$ -CHA y los iones de acetato de cobre.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador está dispuesto sobre un sustrato con forma de panal metálico como un revestimiento por baño.
7. El método de la reivindicación 6, en el que el revestimiento por baño se prepara usando un aglutinante.
- 15 8. El método de la reivindicación 7, en el que el aglutinante es un precursor de zirconio.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el sustrato con forma de panal comprende un sustrato con flujo que atraviesa.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el sustrato con forma de panal comprende un sustrato con flujo por las paredes.
- 20 11. El método de las reivindicaciones 9 o 10, en el que al menos una parte del sustrato con flujo que atraviesa o el sustrato con flujo por las paredes está recubierta con Pt y CuCHA.

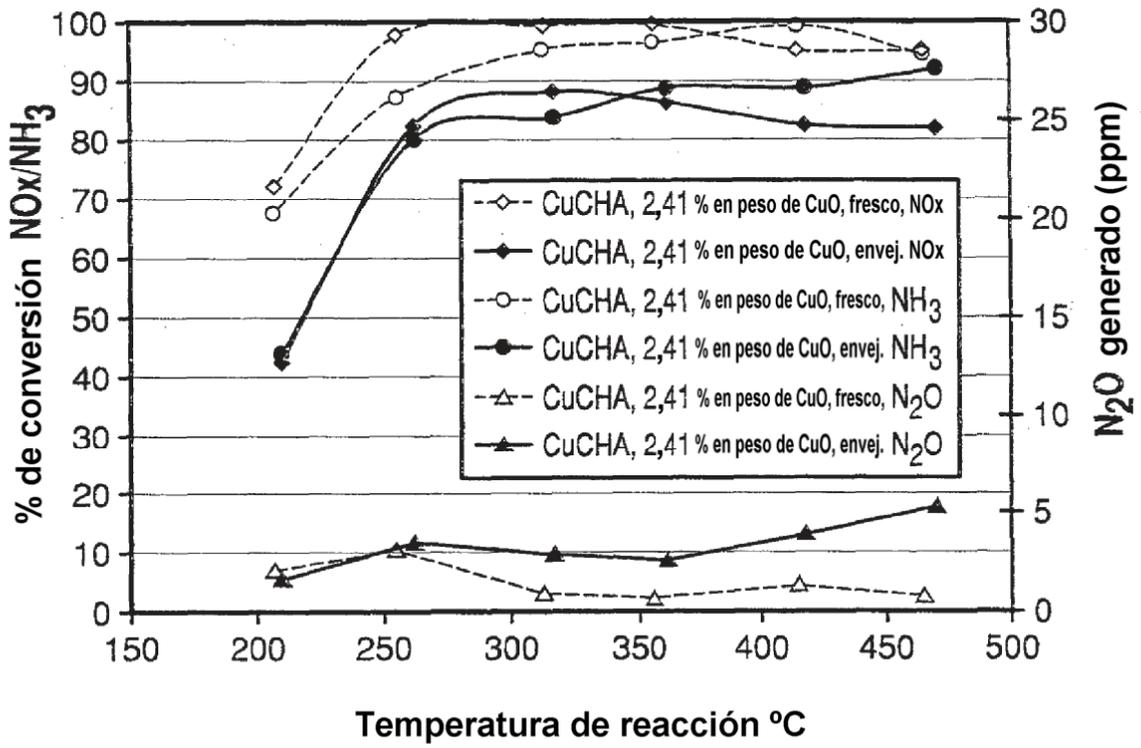


FIG. 1

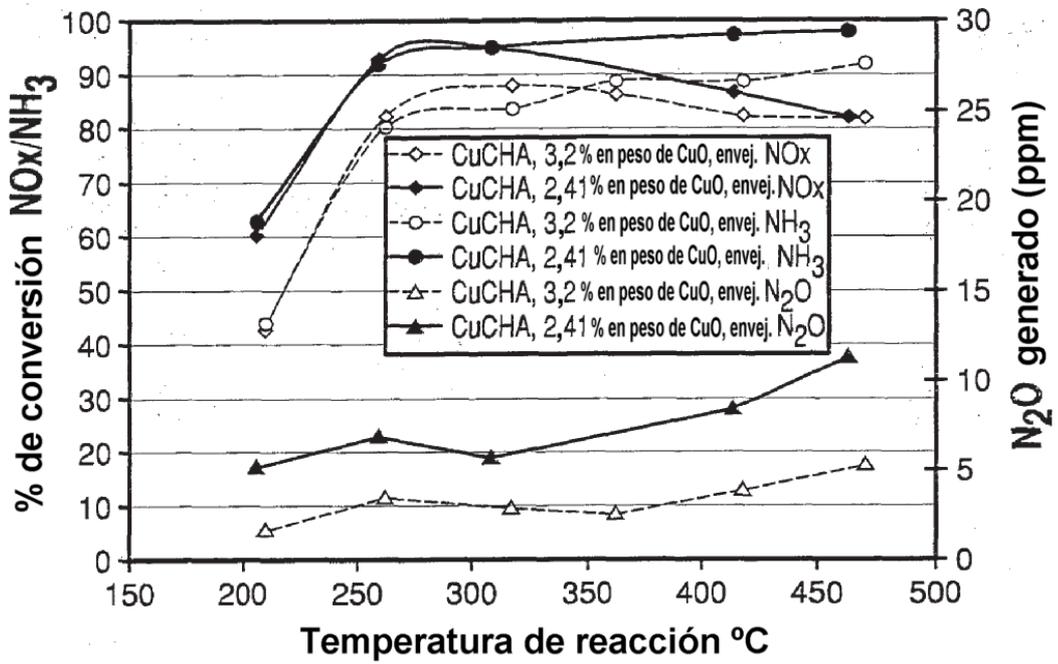


FIG. 1A

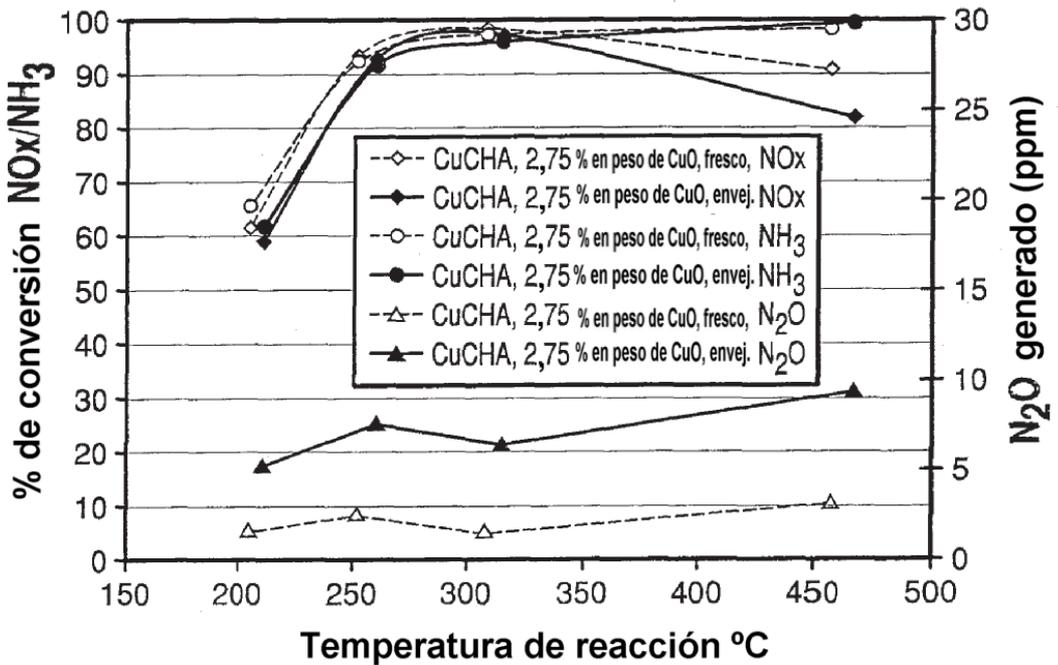


FIG. 2

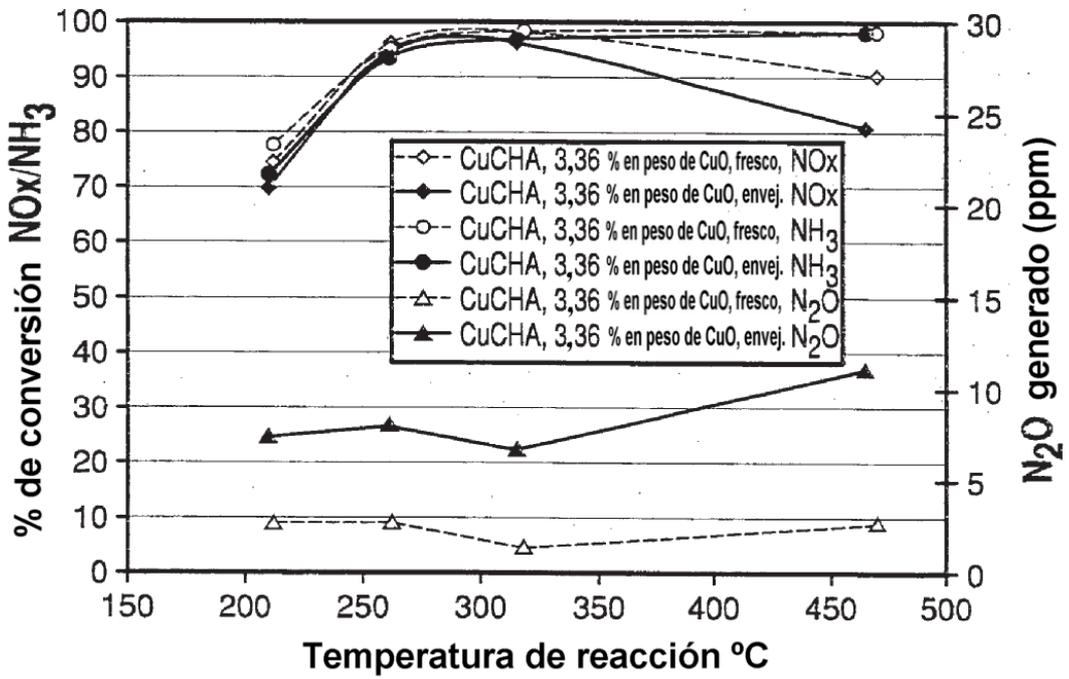


FIG. 3

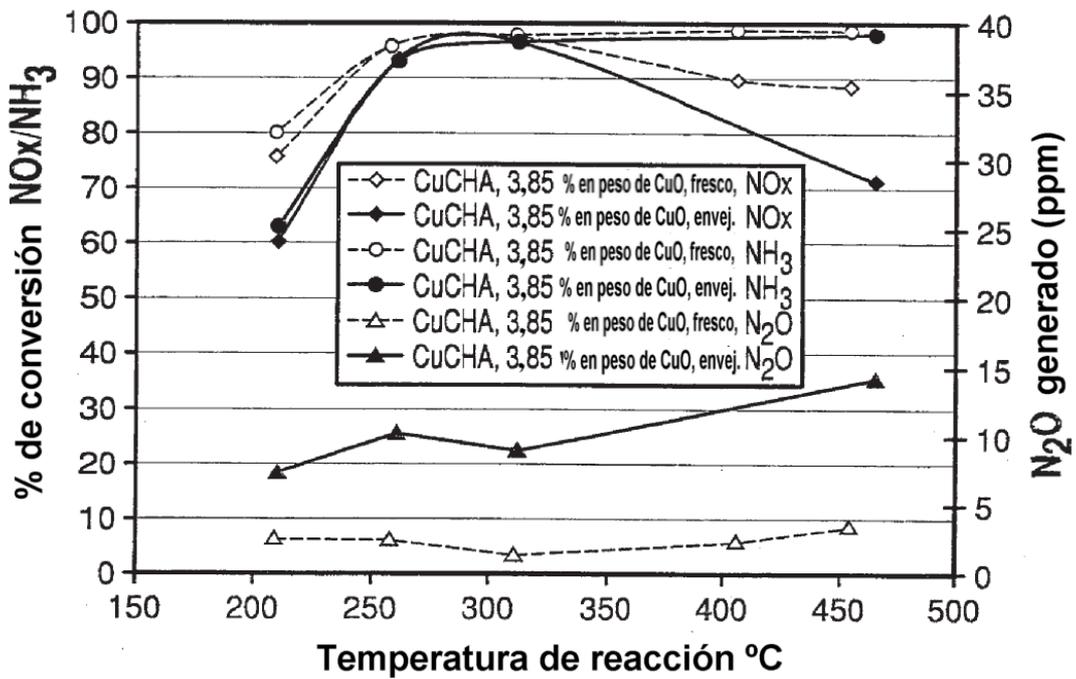


FIG. 4

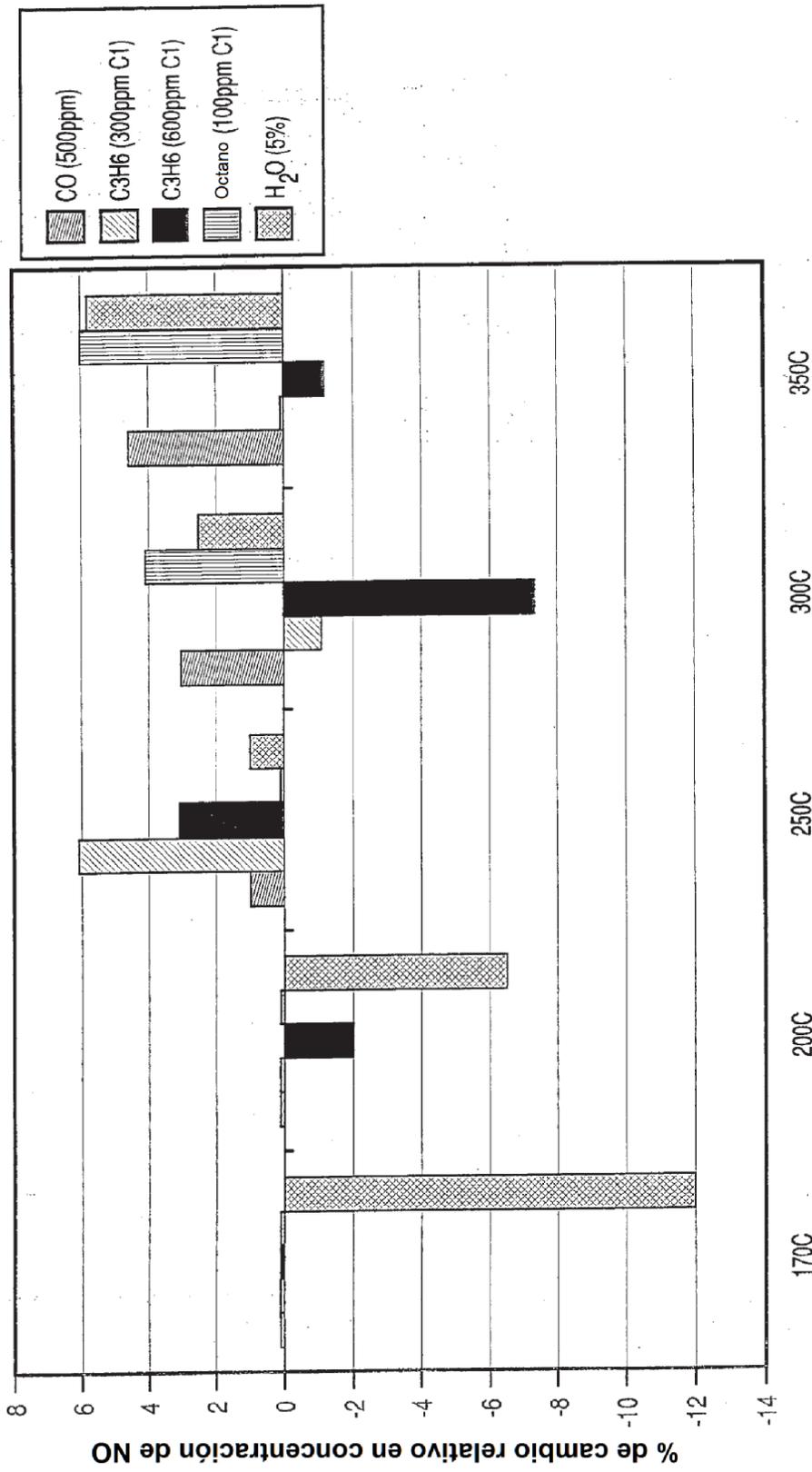


FIG. 5

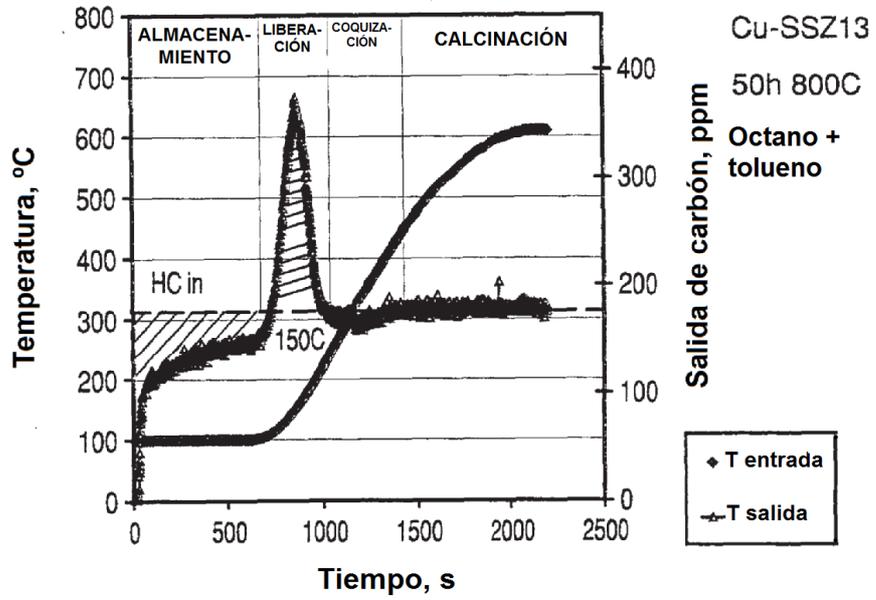


FIG. 5A

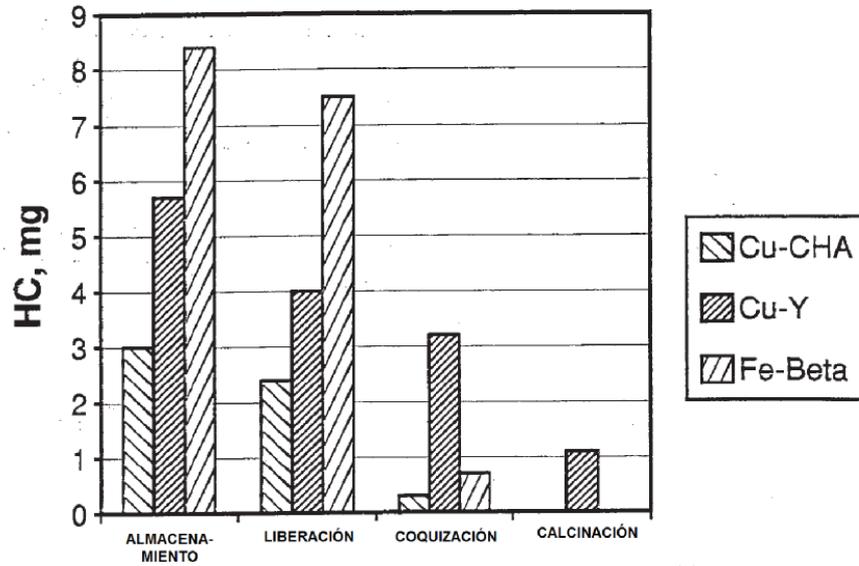


FIG. 5B

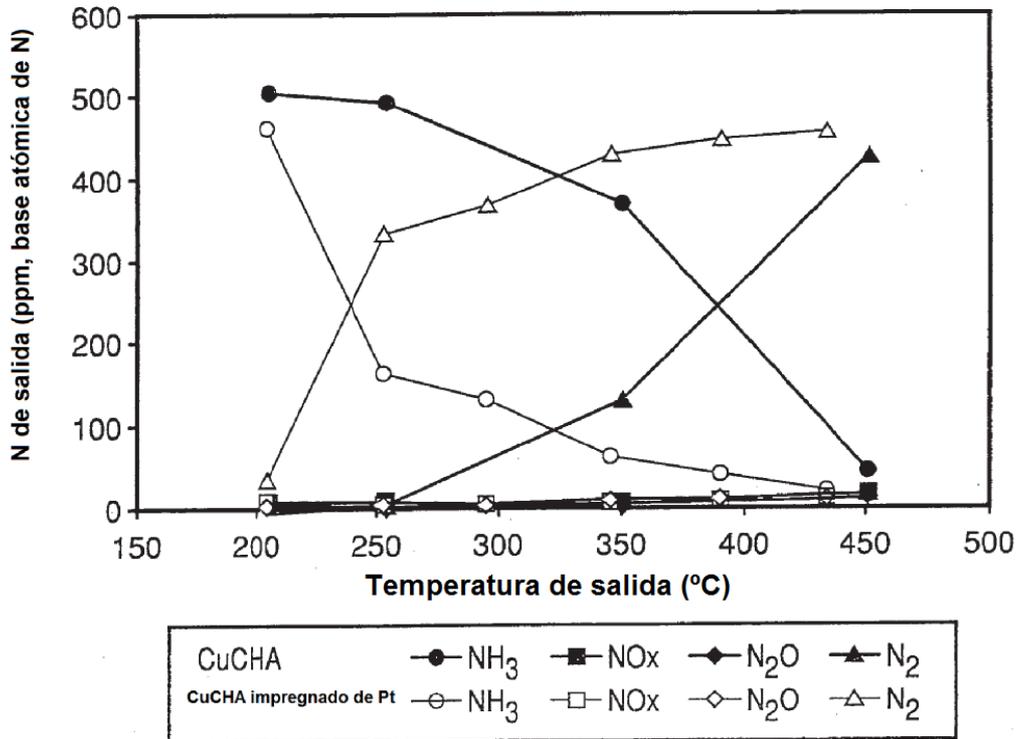


FIG. 6

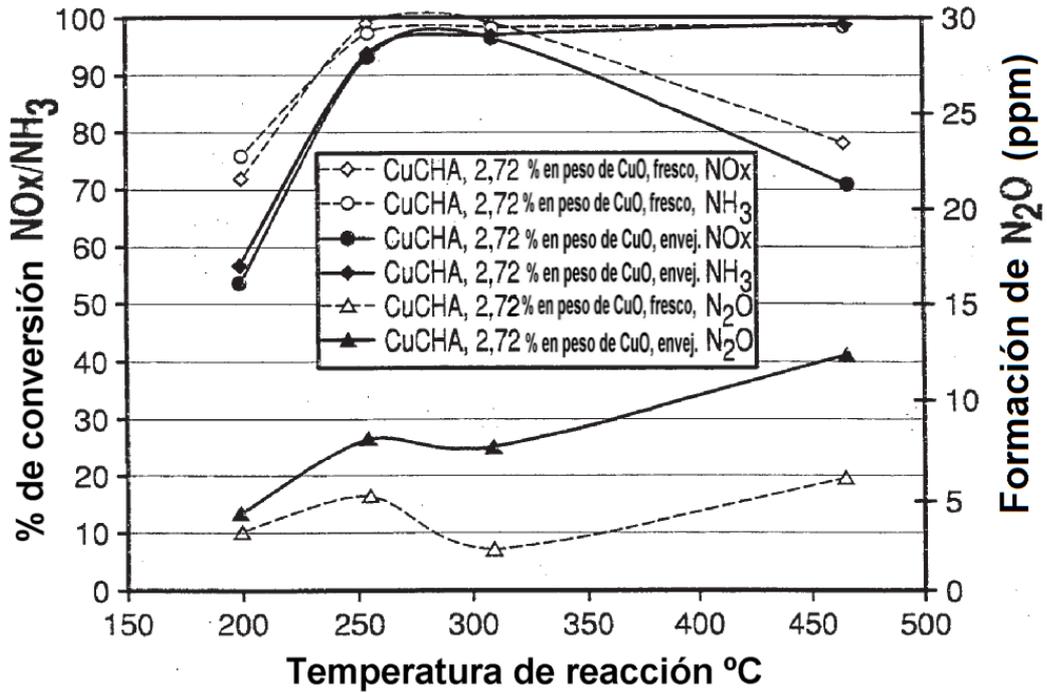


FIG. 7

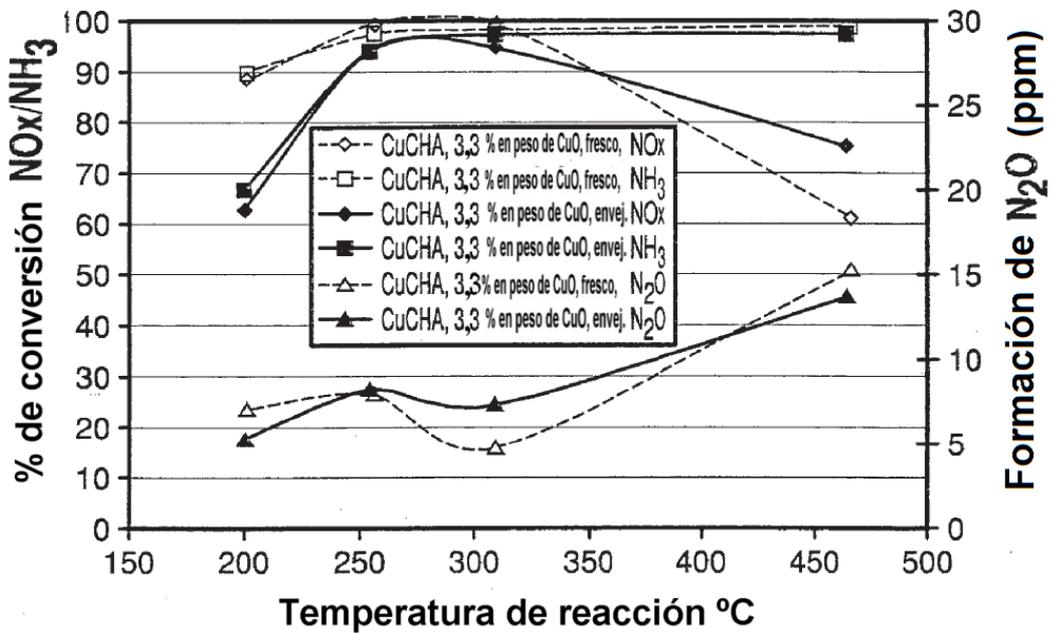


FIG. 8

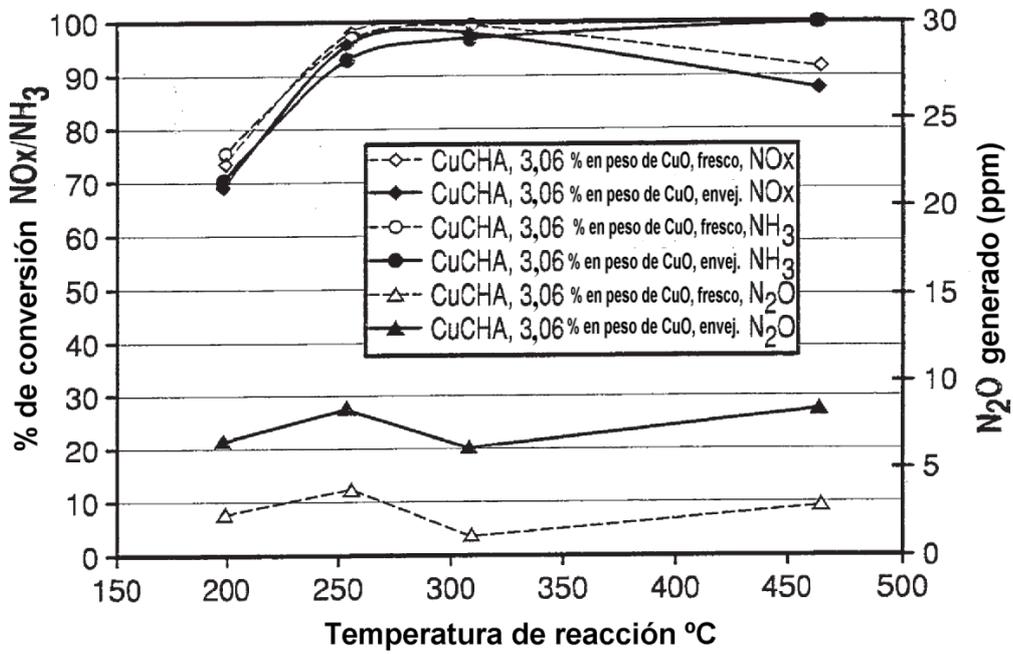


FIG. 9

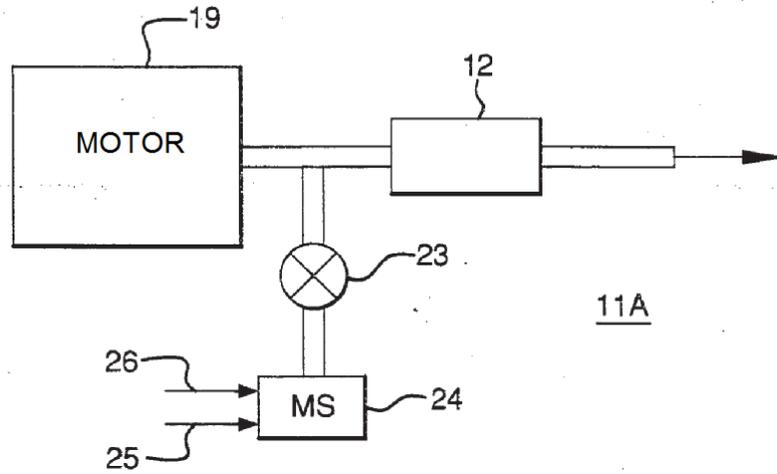


FIG. 10A

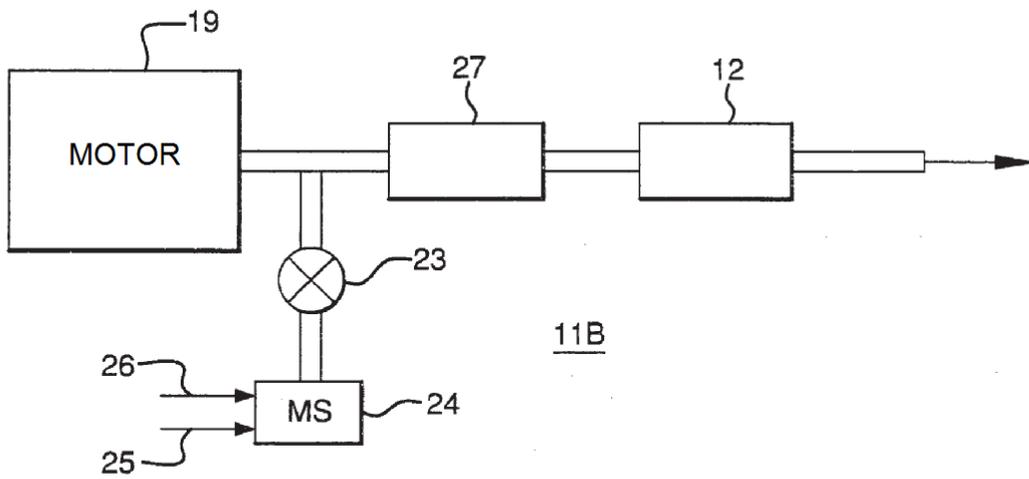


FIG. 10B

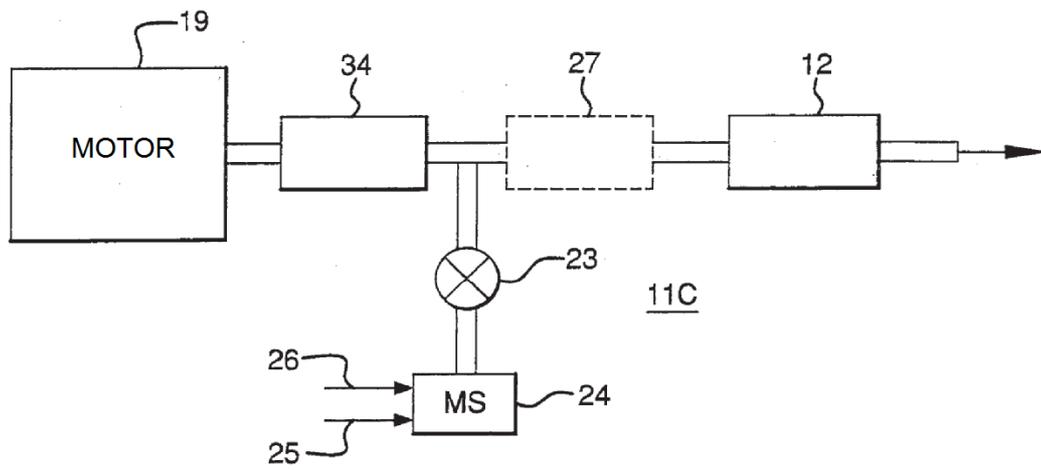


FIG. 10C

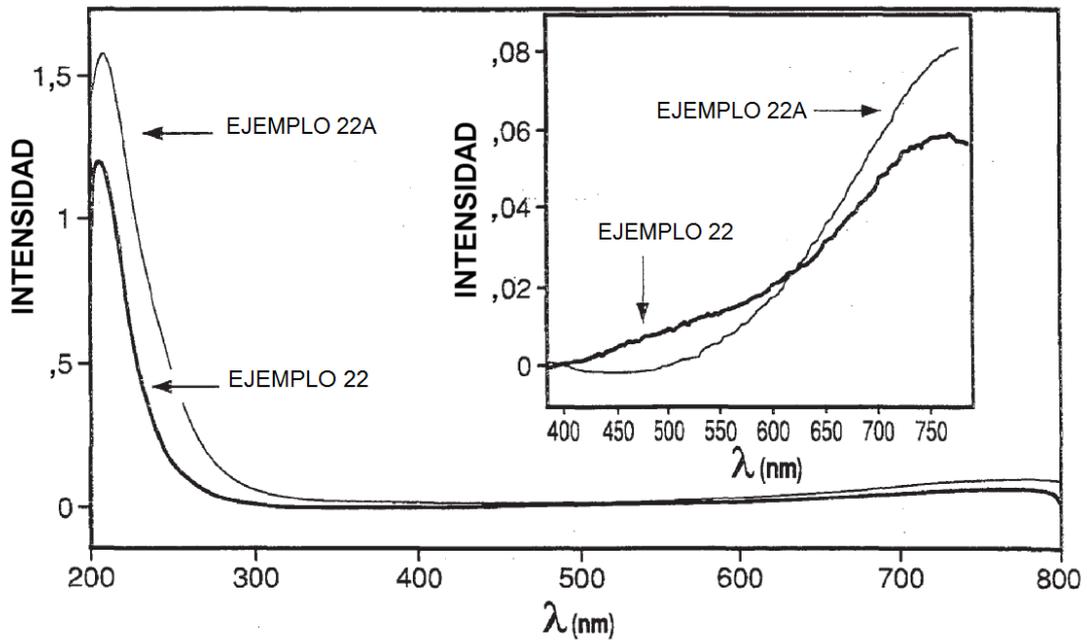


FIG. 11

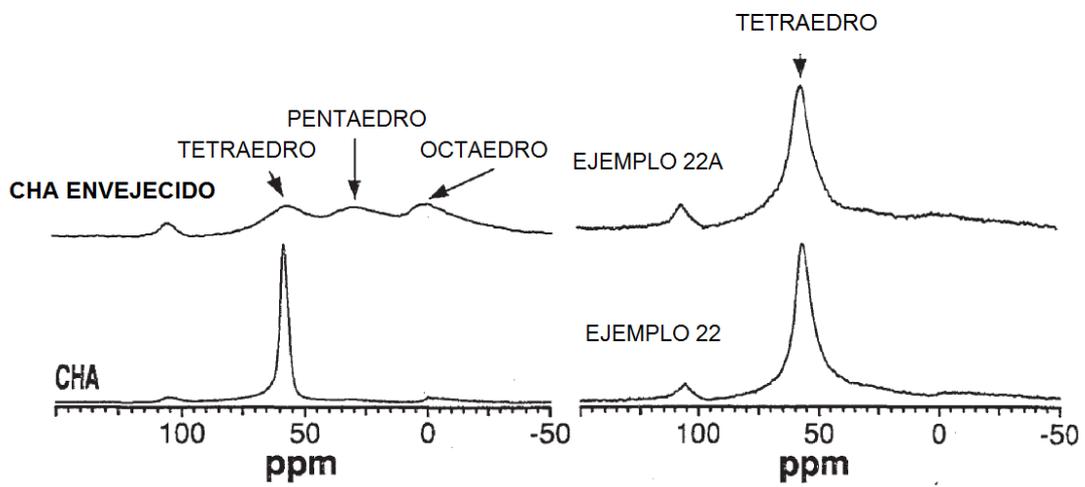


FIG. 12