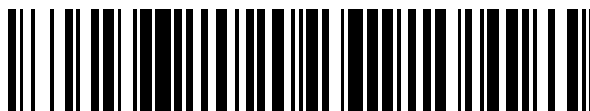


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 458**

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 13155783 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016** **EP 2653220**

54 Título: **Procedimiento para la reducción de óxidos de nitrógeno en gases de escape que comprende catalizadores de zeolita de tipo 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 2 618 458 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la reducción de óxidos de nitrógeno en gases de escape que comprende catalizadores de zeolita de tipo CHA de cobre.

Campo técnico

- 5 Realizaciones de la invención se refieren a un procedimiento para la reducción de óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente gaseosa en presencia de oxígeno en el que dicho procedimiento comprende poner en contacto la corriente gaseosa con catalizadores de zeolita de tipo CHA de cobre.

Antecedentes de 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 la cantidad de cationes incluidos en la red cristalina de la zeolita, normalmente oscilan entre aproximadamente 3 y 10 ángstroms de diámetro. Tanto las zeolitas sintéticas como las naturales y su uso en la promoción de determinadas reacciones, incluyendo la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en presencia de oxígeno, se conocen bien en la técnica. El documento US 4 297 328 da a conocer un procedimiento para la combustión catalítica de monóxido de carbono e hidrocarburos y la reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente gaseosa. El procedimiento implica poner en contacto estrechamente la corriente gaseosa con un lecho catalítico que comprende metal cobre o ion cobre y una zeolita de alto contenido en sílice. El documento US 2006/115403 A1 da a conocer un procedimiento para la reducción de óxidos en una corriente gaseosa (por ejemplo, gas de escape de automóviles) que usa un catalizador que comprende un tamiz molecular que tiene la estructura cristalina de tipo CHA y que tiene una razón molar mayor de 50 a 1500 de (1) un óxido seleccionado de óxido de silicio, óxido de germanio o mezclas de los mismos con respecto a (2) un óxido seleccionado de óxido de aluminio, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de galio y mezclas de los mismos.

- 25 Se conocen los catalizadores de zeolita promovidos por metal, entre otros, catalizadores de zeolita promovidos por hierro y promovidos por cobre, para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco. La zeolita beta promovida por hierro ha sido un catalizador eficaz para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco. Lamentablemente, se ha encontrado que en condiciones hidrotermales severas, tales como reducción de NOx a partir de gases de escape a temperaturas que superan los 500°C, la actividad de muchas zeolitas promovidas por metales comienza a disminuir. Se cree que esta disminución de actividad se debe a la desestabilización de la zeolita tal como por desaluminación y posterior reducción de los sitios catalíticos que contienen metal dentro de la zeolita. Para mantener la actividad global de la reducción de NOx, deben proporcionarse niveles aumentados del catalizador de zeolita promovido por hierro. A medida que se aumentan los niveles del catalizador de zeolita para proporcionar una eliminación de NOx adecuada, hay una reducción obvia de la rentabilidad del procedimiento para la eliminación de NOx ya que aumentan los costes de catalizador.

- 35 Se desea preparar materiales que ofrezcan actividad RCS a baja temperatura y/o durabilidad hidrotermal mejorada con respecto a las zeolitas existentes, por ejemplo, materiales catalizadores que sean estables a temperaturas de hasta al menos aproximadamente 650°C y mayores.

Sumario

- 40 Aspectos de la invención se refieren a un procedimiento para la reducción de óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente gaseosa en presencia de oxígeno en el que dicho procedimiento comprende poner en contacto la corriente gaseosa con catalizadores que comprenden zeolitas que tienen la estructura cristalina de tipo CHA (tal como define la Asociación Internacional de Zeolitas). El catalizador puede formar parte de un sistema de tratamiento de gases de escape usado para tratar corrientes de gases de escape, especialmente las que emanan de motores de gasolina o diésel.

- 45 Una realización de la presente invención se refiere a catalizadores de tipo CHA de cobre y su aplicación en sistemas para gases de escape tales como los diseñados para reducir los óxidos de nitrógeno. En realizaciones específicas, se proporcionan catalizadores de chabazita de cobre novedosos que presentan RCS con NH₃ mejorada de NOx. Los catalizadores de chabazita de cobre producidos según una o más realizaciones de la presente invención proporcionan un material catalizador que presenta excelente estabilidad hidrotermal y alta actividad catalítica a lo largo de un amplio intervalo de temperatura. En comparación con otros catalizadores zeolíticos que encuentran aplicación en este campo, tal como zeolitas beta de Fe, los materiales catalizadores de tipo CHA de cobre según realizaciones de la presente invención ofrecen actividad a baja temperatura y estabilidad hidrotermal mejoradas.

El catalizador comprende una zeolita que tiene la estructura cristalina de tipo CHA y una razón molar de sílice con respecto a alúmina de desde 15 hasta 256 y la razón atómica de cobre con respecto a aluminio es de desde 0,25

hasta 0,50. En una realización más específica, la razón molar de sílice con respecto a alúmina es de desde 25 hasta 40. En una realización incluso más específica, la razón molar de sílice con respecto a alúmina es de aproximadamente 30. En una realización particular, la razón atómica de cobre con respecto a aluminio es de desde 0,30 hasta 0,50. En una realización específica, la razón atómica de cobre con respecto a aluminio es de aproximadamente 0,40. En una realización específica, la razón molar de sílice con respecto a alúmina es de desde 25 hasta 40 y la razón atómica de cobre con respecto a aluminio es de desde 0,30 hasta 0,50. En otra realización específica, la razón de sílice con respecto a alúmina es de aproximadamente 30 y la razón atómica de cobre con respecto a alúmina es de aproximadamente 0,40.

En una realización particular, el catalizador contiene cobre sometido a intercambio iónico y una cantidad de cobre no sometido a intercambio iónico suficiente como para mantener el rendimiento de conversión de NOx del catalizador en una corriente de gases de escape que contiene óxidos de nitrógeno después de envejecimiento hidrotermal del catalizador. En una realización, el rendimiento de conversión de NOx del catalizador a aproximadamente 200°C después de envejecimiento es al menos el 90% del rendimiento de conversión de NOx del catalizador a aproximadamente 200°C antes del envejecimiento. En una realización particular, el catalizador contiene al menos aproximadamente el 2,00 por ciento en peso de óxido de cobre.

En al menos una realización, el catalizador se deposita sobre un sustrato alveolado. En una o más realizaciones, el sustrato alveolado comprende un sustrato de flujo por pared. En otras realizaciones, el sustrato alveolado comprende un sustrato de flujo directo. En determinadas realizaciones, al menos una porción del sustrato de flujo directo se recubre con CuCHA adaptado para reducir los óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente gaseosa que fluye a través del sustrato. En una realización específica, al menos una porción del sustrato de flujo directo se recubre con Pt y CuCHA adaptado para oxidar amoníaco en la corriente de gases de escape.

En realizaciones que utilizan un sustrato de flujo por pared, al menos una porción del sustrato de flujo por pared se recubre con CuCHA adaptado para reducir los óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente gaseosa que fluye a través del sustrato. En otras realizaciones, al menos una porción del sustrato de flujo por pared se recubre con Pt y CuCHA adaptado para oxidar amoníaco en la corriente de gases de escape.

En una realización específica, un artículo catalizador comprende un sustrato alveolado que tiene una zeolita que tiene la estructura cristalina de tipo CHA depositada sobre el sustrato, teniendo la zeolita una razón molar de sílice con respecto a alúmina mayor de aproximadamente 15 y una razón atómica de cobre con respecto a aluminio que supera aproximadamente 0,25 y que contiene una cantidad de cobre libre que supera al cobre sometido a intercambio iónico. En una realización, el cobre libre está presente en una cantidad suficiente como para impedir la degradación hidrotermal de la conversión de óxidos de nitrógeno del catalizador. En una o más realizaciones, el cobre libre impide la degradación hidrotermal de la conversión de óxidos de nitrógeno del catalizador tras envejecimiento hidrotermal. El catalizador puede comprender además un aglutinante. En realizaciones particulares, el cobre sometido a intercambio iónico se intercambia usando acetato de cobre.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que representa la eficiencia de eliminación de óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el N₂O generado (ppm) de catalizador de tipo CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparado según los métodos del ejemplo 1;

la figura 1A es un gráfico que representa la eficiencia de eliminación de óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el N₂O generado (ppm) de catalizador de tipo CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparado según los métodos de los ejemplos 1 y 1A;

la figura 2 es un gráfico que representa la eficiencia de eliminación de óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el N₂O generado (ppm) de catalizador de tipo CuCHA en función de las temperaturas de reacción, para CuCHA preparado según los métodos del ejemplo 2;

la figura 3 es un gráfico que representa la eficiencia de eliminación de óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el N₂O generado (ppm) de catalizador de tipo CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparado según los métodos del ejemplo 3;

la figura 4 es un gráfico que representa la eficiencia de eliminación de óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el N₂O generado (ppm) de catalizador de tipo CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparado según los métodos del ejemplo 4;

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

la figura 5A es un gráfico que muestra la cantidad de HC que se almacenan, liberan, depositan como coque y coque quemado para una muestra sometida a ensayo según el ejemplo 12A;

la figura 5B es un diagrama de barras que muestra el rendimiento de hidrocarburos de CuCHA en comparación con zeolitas beta de Fe y CuY según el ejemplo 12A;

5 la figura 6 es un gráfico que representa las emisiones de NH₃, NO_x (= NO + NO₂), N₂O y N₂ desde la salida del catalizador de AMOX, facilitado como ppm basado en el átomo de nitrógeno preparado y envejecido según el método de los ejemplos 13 y 14;

10 la figura 7 es un gráfico que representa la eficiencia de eliminación de óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el N₂O generado (ppm) de catalizador de tipo CuCHA en función de las temperaturas de reacción, para CuCHA preparado según los métodos del ejemplo 16;

la figura 8 es un gráfico que representa la eficiencia de eliminación de óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el N₂O generado (ppm) de catalizador de tipo CuCHA en función de las temperaturas de reacción, para CuCHA preparado según los métodos del ejemplo 17;

15 la figura 9 es un gráfico que representa la eficiencia de eliminación de óxidos de nitrógeno (%), el consumo de amoníaco (%) y el N₂O generado (ppm) de catalizador de tipo CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparado según los métodos del ejemplo 18;

las figuras 10A, 10B y 10C son representaciones esquemáticas de tres realizaciones a modo de ejemplo del sistema de tratamiento de emisiones de la invención;

la figura 11 es UV/VIS de los ejemplos 22 y 22A; y

20 la figura 12 son espectros de RMN-MAS de ²⁷Al de los ejemplos 22 y 22A, en comparación con muestras de CHA y CHA envejecida.

Descripción detallada

25 Antes de describir varias realizaciones a modo de ejemplo de la invención, ha de entenderse que la invención no se limita a los detalles de construcción o las etapas de procedimiento expuestos en la siguiente descripción. La invención puede presentar otras realizaciones y ponerse en práctica o llevarse a cabo de diversos modos.

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

35 La síntesis de las zeolitas que tienen la estructura de tipo CHA puede llevarse a cabo según diversas técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, en una síntesis de SSZ-13 típica, se mezclan una fuente de sílice, una fuente de alúmina y un agente direccionador orgánico en condiciones acuosas alcalinas. Las fuentes de sílice típicas incluyen diversos tipos de sílice pirogénica, 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 se requiere. Un agente direccionador típico para esta síntesis es hidróxido de adamantiltrimetilamonio, aunque pueden sustituirse o añadirse otras aminas y/o sales de amonio cuaternario a este último agente direccionador. La mezcla de reacción se calienta en un recipiente presurizado con agitación para producir el producto de SSZ-13 cristalino. Temperaturas de reacción típicas están en el intervalo de 150 y 180°C. Tiempos de reacción típicos son de entre 1 y 5 días.

45 A la conclusión de la reacción, el producto se filtra y se lava con agua. Alternativamente, el producto puede centrifugarse. Pueden usarse aditivos orgánicos para ayudar con la manipulación y el aislamiento del producto sólido. El secado por pulverización es una etapa opcional en el procesamiento del producto. El producto sólido se trata térmicamente al aire o en nitrógeno. Alternativamente, cada tratamiento de gases puede aplicarse en diversas secuencias, o puede aplicarse mezclas de gases. Temperaturas de calcinación típicas son en el intervalo de 400°C a 700°C.

50 Los catalizadores de zeolita de tipo CuCHA según una o más realizaciones de la invención pueden utilizarse en

- procedimientos catalíticos que implican condiciones de oxidación y/o hidrotermales, por ejemplo en temperaturas superiores a aproximadamente 600°C, por ejemplo, por encima de aproximadamente 800°C y en presencia de aproximadamente el 10% de vapor de agua. Más específicamente, se ha encontrado que catalizadores de zeolita de tipo CuCHA que se han preparado según realizaciones de la invención tienen estabilidad hidrotermal aumentada en comparación con zeolitas beta de Cu y CuY. Catalizadores de zeolita de tipo CuCHA preparados según realizaciones de la invención producen una actividad mejorada en la reducción catalítica selectiva de NOx con amoníaco, especialmente cuando funcionan a altas temperaturas de al menos aproximadamente 600°C, por ejemplo, aproximadamente 800°C y mayores, y entornos de alto contenido de vapor de agua de aproximadamente el 10% o más. CuCHA tiene alta actividad intrínseca que permite el uso de menores cantidades de material catalizador, lo que debe reducir a su vez la contrapresión de sustrato alveolado recubierto con capas de impregnación (*washcoat*) de catalizadores de tipo CuCHA. En una o más realizaciones, envejecimiento hidrotermal se refiere a la exposición del catalizador a una temperatura de aproximadamente 800°C en entornos de alto contenido de vapor de agua de aproximadamente el 10% o más, durante de al menos aproximadamente 5 a aproximadamente 25 horas, y en realizaciones específicas, hasta aproximadamente 50 horas.
- 15 Realizaciones de esta invención también se refieren a un procedimiento para la reducción de NOx en una corriente de gases de escape generada por un motor de combustión interna que utiliza catalizadores de zeolita de tipo CuCHA que tienen una razón molar de sílice con respecto a alúmina mayor de aproximadamente 15 y una razón atómica de cobre con respecto a aluminio que supera aproximadamente 0,25. Otras realizaciones se refieren a catalizadores de RCS que comprenden un catalizador de zeolita de tipo CuCHA que tienen una razón molar de sílice con respecto a alúmina mayor de aproximadamente 15 y una razón atómica de cobre con respecto a aluminio que supera aproximadamente 0,25, y a sistemas de tratamiento de gases de escape que incorporan catalizadores de zeolita de tipo CuCHA. Todavía otras realizaciones se refieren a catalizadores de oxidación de amoníaco (AMOX) y a sistemas de tratamiento de gases de escape que incorporan catalizador de AMOX que comprende un catalizador de zeolita de tipo CuCHA que tiene una razón molar de sílice con respecto a alúmina mayor de aproximadamente 15 y una razón atómica de cobre con respecto a aluminio que supera aproximadamente 0,25. Según una o más realizaciones, los catalizadores y sistemas utilizan catalizadores de tipo CuCHA que tienen cobre sometido a intercambio iónico y cobre libre en exceso suficiente como para impedir la degradación térmica de los catalizadores cuando funcionan a altas temperaturas de al menos aproximadamente 600°C, por ejemplo, aproximadamente 800°C y mayores, y entornos de alto contenido de vapor de agua de aproximadamente el 10% o más.
- 30 La experimentación ha indicado que el rendimiento mejorado de catalizadores según realizaciones de la invención se asocia con la carga de Cu. Aunque puede someterse a intercambio Cu para aumentar el nivel de Cu asociado con los sitios de intercambio en la estructura de la zeolita, se ha encontrado que es beneficioso dejar Cu no sometido a intercambio en forma de sal, por ejemplo, como CuSO₄ dentro del catalizador de zeolita. Tras calcinación, la sal de cobre se descompone para dar CuO, que puede denominarse en el presente documento "cobre libre" o "cobre soluble". Según una o más realizaciones, este Cu libre es tanto activo como selectivo, dando como resultado una baja formación de N₂O cuando se usa en el tratamiento de una corriente gaseosa que contiene óxidos de nitrógeno. Inesperadamente, se ha encontrado que este Cu "libre" confiere mayor estabilidad en catalizadores sometidos a envejecimiento térmico a temperaturas de hasta aproximadamente 800°C.
- 40 Aunque las realizaciones de la invención no pretenden restringirse por un principio particular, se cree que las aberturas de canal relativamente pequeñas de CHA no permiten que hidrocarburos (HC) de gran peso molecular típicos del combustible diésel entren y se adsorban dentro de la estructura de tipo CuCHA. A diferencia de otras zeolitas como beta o ZSM5, los catalizadores de tipo CHA preparados según 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).
- 45 En sistemas que utilizan una RCS aguas abajo de un catalizador de oxidación de diésel (COD), las propiedades de los catalizadores de tipo CuCHA proporcionan uno o más resultados beneficiosos según realizaciones de la invención. Durante la puesta en marcha y el funcionamiento prolongado a baja temperatura, la RCS sólo o un catalizador de oxidación de diésel (COD) o COD y filtro de hollín catalizado (FHC) aguas arriba del catalizador de RCS de tipo CuCHA no están totalmente activados para oxidar los HC. Según una o más realizaciones, dado que el catalizador de RCS de tipo CuCHA no se ve influido por los HC a baja temperatura, sigue siendo activo a lo largo de un amplio intervalo de la ventana de funcionamiento a baja temperatura. Según una o más realizaciones, baja temperatura se refiere a temperaturas de aproximadamente 250°C y menores.
- 50 Según una o más realizaciones, los catalizadores de tipo CuCHA funcionan dentro de una ventana de baja temperatura. A lo largo del tiempo en un sistema de tratamiento de gases de escape que tiene un precatizador de COD aguas abajo del motor seguido por un catalizador de RCS y un FHC, o un precatizador de COD aguas arriba de un FHC y RCS, el COD tenderá a activarse tanto para el arranque a baja temperatura como para el quemado de combustible de HC. En tales sistemas, es beneficioso si el catalizador de RCS puede mantener su capacidad para funcionar a bajas temperaturas. Puesto que los catalizadores de oxidación perderán su capacidad para oxidar NO a NO₂ es útil proporcionar un catalizador de RCS que pueda tratar NO tan eficazmente como NO₂. Los catalizadores de tipo CuCHA producidos según realizaciones de la invención tienen la capacidad para reducir NO con NH₃ a bajas

temperaturas. Este atributo puede potenciarse mediante la adición de Cu no sometido a intercambio al catalizador de zeolita.

5 Según realizaciones de la invención, el catalizador de RCS puede estar en forma de partículas de catalizador autoportado o como monolito alveolado formado por la composición de catalizador de RCS. Sin embargo, en una o más realizaciones de la invención, la composición de catalizador de RCS se dispone como una capa de impregnación o como una combinación de capas de impregnación sobre un sustrato cerámico o metálico, por ejemplo un sustrato alveolado de flujo directo.

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

15 Cuando se depositan sobre los sustratos monolíticos alveolados, tales composiciones de catalizador de RCS se depositan a una concentración de al menos aproximadamente 0,5 g/pulgada³ (0,0305 g/cm³), por ejemplo, aproximadamente 1,3 g/pulgada³ (0,0793 g/cm³) aproximadamente 2,4 g/pulgada³ (0,1464 g/cm³) o mayor para garantizar que se logra la reducción de NOx deseada y para asegurar una durabilidad adecuada del catalizador a lo largo de un uso prolongado.

20 El término catalizador de "RCS" se usa en el presente documento en un sentido más amplio para significar 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 de forma amplia en el presente documento para significar cualquier producto químico o compuesto que tiende a reducir los NOx a temperatura elevada. En realizaciones específicas, el agente reductor es amoniaco, específicamente un precursor de amoniaco, es decir, urea y la RCS es una RCS con reductor de nitrógeno. Sin embargo, según un alcance más amplio de la invención, el reductor podría incluir combustible, particularmente combustible diésel y fracciones del mismo también cualquier hidrocarburo e hidrocarburo oxigenado denominados colectivamente reductor de HC.

Sustratos

25 Las composiciones de catalizador se disponen sobre un sustrato. El sustrato puede ser cualquiera de los materiales usados normalmente para preparar catalizadores, y comprenderá habitualmente una estructura alveolar de cerámica o metal. Puede emplearse cualquier sustrato adecuado, tal como un sustrato monolítico del tipo que tiene pasos de flujo de gas paralelos y finos que se extienden a su través desde una cara de entrada o de salida del sustrato, de tal manera que los pasos están abiertos al flujo de fluido a su través (denominados sustratos alveolados de flujo directo). Los pasos, que son esencialmente trayectos rectos desde su entrada de fluido hasta su salida de fluido, están definidos por paredes sobre las que se dispone el material catalítico como una capa de impregnación de modo que los gases que fluyen a través de los pasos entran en contacto con el material catalítico. Los pasos de flujo del sustrato monolítico son canales de paredes delgadas, que pueden ser de cualquier tamaño y forma de la sección transversal adecuados tal como trapezoidal, rectangular, cuadrada, sinusoidal, hexagonal, ovalada, circular, etc.

30 Tales estructuras pueden contener desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 400 o más aberturas de entrada de gas (es decir, celdas) por pulgada cuadrada (desde aproximadamente 9,3 hasta aproximadamente 62,0 o más aberturas de entrada de gas (es decir, celdas) por centímetro cuadrado) de sección transversal.

40 El sustrato también puede ser un sustrato de filtro de flujo por pared, en el que los canales se bloquean alternativamente, permitiendo que entre una corriente gaseosa en los canales desde un sentido (sentido de entrada), para que fluya a través de las paredes de canal y salga de los canales desde el otro sentido (sentido de salida). La composición de catalizador de AMOX y/o de RCS puede recubrirse en el filtro de flujo directo o flujo por pared. Si se utiliza un sustrato de flujo por pared, el sistema resultante podrá eliminar materia particulada junto con contaminantes gaseosos. El sustrato de filtro de flujo por pared puede fabricarse a partir de materiales conocidos comúnmente en la técnica, tales como cordierita, titanato de aluminio o carburo de silicio. Se entenderá que la carga de la composición catalítica sobre un sustrato de flujo por pared dependerá de las propiedades del sustrato tales como porosidad y grosor de pared, y normalmente será menor que la carga sobre un sustrato de flujo directo.

45 El sustrato cerámico puede estar compuesto por cualquier material refractario adecuado, por ejemplo, cordierita, cordierita-alúmina, nitruro de silicio, zircona-mullita, espodumena, alúmina-sílice-magnesia, zircona-silicato, sillimanita, un silicato de magnesio, zircona, petalita, alfa-alúmina, un aluminosilicato y similares.

50 Los sustratos útiles para los catalizadores de realizaciones de la presente invención también pueden ser de naturaleza metálica y componerse de uno o más metales o aleaciones metálicas. Los sustratos metálicos pueden emplearse en diversas conformaciones tales como lámina corrugada o forma monolítica. Los soportes metálicos adecuados incluyen los metales y aleaciones metálicas resistentes al calor tales como titanio y acero inoxidable así como otras aleaciones en las que el hierro es un componente sustancial o mayoritario. Tales aleaciones pueden contener uno o más de níquel, cromo y/o aluminio, y la cantidad total de estos metales puede comprender

55

5 ventajosamente al menos el 15% en peso de la aleación, por ejemplo, el 10-25% en peso de cromo, el 3-8% en peso de aluminio y hasta el 20% en peso de níquel. Las aleaciones también pueden contener cantidades pequeñas o traza de uno o más de otros metales tales como manganeso, cobre, vanadio, titanio y similares. La superficie o los sustratos de metal pueden oxidarse a altas temperaturas, por ejemplo, 1000°C y mayores, para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones formando una capa de óxido sobre las superficies o los sustratos. Tal oxidación inducida a alta temperatura puede potenciar la adhesión del soporte de óxido de metal refractario y promover catalíticamente componentes de metal al sustrato.

10 En realizaciones alternativas, una o ambas de las composiciones de catalizador de tipo CuCHA puede depositarse sobre un sustrato de espuma de celdas abiertas. Tales sustratos se conocen bien en la técnica, y pueden depositarse sobre un sustrato de espuma de celdas abiertas. Tales sustratos se conocen bien en la técnica, y normalmente están formados por materiales metálicos o cerámicos refractarios.

Preparación de la capa de impregnación

15 Según una o más realizaciones, pueden prepararse capas de impregnación de tipo CuCHA usando un aglutinante. Según una o más realizaciones se usa un aglutinante de ZrO₂ 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 recubrimiento catalítico que sigue siendo homogéneo e intacto después de envejecimiento térmico, por ejemplo, cuando se expone el catalizador a altas temperaturas de al menos aproximadamente 600°C, por ejemplo, aproximadamente 800°C y mayores, y entornos de alto contenido de vapor de agua de aproximadamente el 10% o más. Mantener intacta la capa de impregnación es beneficioso dado que un recubrimiento suelto o libre podría atascar el FHC aguas abajo provocando que aumente la contrapresión.

20 Según una o más realizaciones, pueden usarse catalizadores de tipo CuCHA como catalizador de oxidación de amoníaco. Tales catalizadores de AMOX son útiles en sistemas de tratamiento de gases de escape que incluyen un catalizador de RCS. Tal como se comenta en la patente estadounidense de cesionario común n.º 5.516.497, una corriente gaseosa que contiene oxígeno, óxidos de nitrógeno y amoníaco pueden hacerse pasar secuencialmente a través de catalizadores primero y segundo, favoreciendo el primer catalizador la reducción de óxidos de nitrógeno y favoreciendo el segundo catalizador la oxidación u otra descomposición del amoníaco en exceso. Tal como se describe en la patente estadounidense n.º 5.516.497, los primeros catalizadores pueden ser un catalizador de RCS que comprende una zeolita y el segundo catalizador puede ser un catalizador de AMOX que comprende una zeolita.

30 Tal como se conoce en la técnica, para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno de gases de combustión y de escape, se añade amoníaco a la corriente gaseosa que contiene los óxidos de nitrógeno y la corriente gaseosa se pone luego en contacto con un catalizador adecuado a temperaturas elevadas con el fin de catalizar la reducción de óxidos de nitrógeno con amoníaco. Tales corrientes gaseosas, por ejemplo, los productos de combustión de un motor de combustión interna o de un motor de turbina alimentado con gas o alimentado con aceite, a menudo también contienen de manera inherente cantidades sustanciales de oxígeno. Unos gases de escape típicos de un motor de turbina contienen desde aproximadamente el 2 hasta el 15 por ciento en volumen de oxígeno y desde aproximadamente 20 hasta 500 partes por millón en volumen de óxidos de nitrógeno, comprendiendo normalmente este último una mezcla de NO y NO₂. Habitualmente, hay suficiente oxígeno presente en la corriente gaseosa como para oxidar el amoníaco residual, incluso cuando se emplea un exceso con respecto a la cantidad estequiométrica de amoníaco requerida para reducir todos los óxidos de nitrógeno presentes. Sin embargo, en casos en los que se utiliza un exceso muy grande con respecto a la cantidad estequiométrica de amoníaco, o en los que la corriente gaseosa que va a tratarse carece de o tiene un bajo contenido de oxígeno, puede introducirse un gas que contiene oxígeno, habitualmente aire entre la primera zona de catalizador y la segunda zona de catalizador, con el fin de garantizar que está presente el oxígeno adecuado en la segunda zona de catalizador para la oxidación de amoníaco residual o en exceso.

45 Se han usado zeolitas promovidas por metal para promover la reacción de amoníaco con óxidos de nitrógeno para formar nitrógeno y H₂O selectivamente con respecto a la reacción en competencia de oxígeno y amoníaco. Por tanto, la reacción catalizada de amoníaco y óxidos de nitrógeno se denomina a veces la reducción catalítica selectiva ("RCS") de óxidos de nitrógeno o, como a veces en el presente documento, simplemente como el "procedimiento de RCS". Teóricamente, sería deseable en el procedimiento de RCS proporcionar amoníaco de forma superior a la cantidad estequiométrica requerida para que reaccione completamente con los óxidos de nitrógeno presentes, tanto para favorecer el impulsar la reacción a que se complete como para ayudar a superar un mezclado inadecuado del amoníaco en la corriente gaseosa. Sin embargo, en la práctica, normalmente no se proporciona un amoníaco en exceso significativo con respecto a tal cantidad estequiométrica dado que la descarga del amoníaco sin reaccionar del catalizador a la atmósfera generaría a su vez un problema de contaminación del aire. Tal descarga de amoníaco sin reaccionar puede producirse incluso en casos en los que sólo está presente amoníaco en una cantidad estequiométrica o subestequiométrica, como resultado de reacción incompleta y/o escaso mezclado del amoníaco en la corriente gaseosa, dando como resultado la formación en la misma de canales de alta concentración de amoníaco. Tal formación de canales es de particular preocupación cuando se utilizan catalizadores que comprenden portadores de tipo alveolado monolíticos que comprenden cuerpos refractarios que tienen una

pluralidad de trayectos de flujo de gas paralelos y finos que se extienden a su través porque, a diferencia del caso de lechos de catalizador de partículas, no hay oportunidad para el mezclado de gas entre canales.

Según realizaciones de la presente invención, los catalizadores de tipo CuCHA pueden formularse para favorecer o bien (1) el procedimiento de RCS, es decir, la reducción de óxidos de nitrógeno con amoníaco para formar nitrógeno y H₂O, o bien (2) la oxidación de amoníaco con oxígeno para formar nitrógeno y H₂O, adaptándose la selectividad del catalizador controlando el contenido de Cu de la zeolita. La patente estadounidense n.º 5.516.497 enseña sobre los niveles de carga de hierro y cobre sobre zeolitas distintas de las de cobre de tipo CHA para obtener selectividad para una reacción de RCS y selectividad del catalizador de oxidación de amoníaco por oxígeno a expensas del procedimiento de RCS, mejorando de ese modo la eliminación de amoníaco. Según realizaciones de la invención, puede adaptarse la carga de cobre de CuCHA para obtener selectividad para reacciones de RCS y oxidación de amoníaco por 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 de catalizador con carga de cobre sobre una zeolita, que promueve RCS seguida por una segunda zona de catalizador que comprende una zeolita que tiene sobre la misma carga de cobre y/o un componente de metal precioso que promueve la oxidación de amoníaco. Por tanto, la composición de catalizador 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 de amoníaco. De este modo, cuando está presente amoníaco de forma superior a la cantidad estequiométrica, ya sea en la totalidad de la sección transversal de flujo de la corriente gaseosa que está tratándose o en canales localizados de alta concentración de amoníaco, se favorece la oxidación de amoníaco residual por oxígeno mediante la segunda zona de catalizador o aguas abajo. La cantidad de amoníaco en la corriente gaseosa descargada del catalizador se reduce de ese modo o se elimina. La primera zona y las segundas zonas pueden estar sobre un único sustrato de catalizador o como sustratos independientes.

Se ha demostrado que una capa de impregnación de CuCHA que contiene un metal precioso, por ejemplo, Pt, proporciona un catalizador de AMOX. Se espera que no sólo se destruyese el amoníaco en el gas que fluye a través del catalizador, sino que hubiese una eliminación continuada de NO_x mediante conversión en N₂. En una realización específica, la zeolita tiene una razón de SiO₂/Al₂O₃ de desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 256 y una razón de Al/M de entre 2 y 10, en la que M representa el metal precioso y Cu total. En una realización, el metal precioso comprende platino y el contenido de platino es de entre el 0,02% y el 1,0% en peso del catalizador, y la carga parcial es de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5 g/pulgada³ (desde aproximadamente 0,0305 hasta aproximadamente 0,3050 g/cm³).

Según una o más realizaciones de la invención, los catalizadores de RCS de tipo CuCHA pueden disponerse sobre un filtro de flujo por pared o filtro de hollín catalizado. Pueden recubrirse capas de impregnación de CuCHA sobre un filtro poroso para proporcionar funciones de combustión de hollín, 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, tal como se indicó anteriormente, los catalizadores de AMOX incluyen normalmente un componente de platino. Los componentes de metal precioso adecuados incluyen platino, paladio, rodio y mezclas de los mismos. Los componentes varios (por ejemplo, CuCHA y componente de metal precioso) del material catalizador pueden aplicarse al elemento de portador refractario, es decir, el sustrato, como una mezcla de dos o más componentes o como componentes individuales en etapas secuenciales de manera que resultará fácilmente evidente para los expertos en la técnica de la fabricación de catalizadores. Tal como se describió anteriormente y en los ejemplos, un método típico de fabricación de un catalizador según una realización de la presente invención es proporcionar el material catalizador como una capa o un recubrimiento de capa de impregnación sobre las paredes de los pasos de flujo de gas de un elemento de portador adecuado. Esto puede lograrse impregnando un material de soporte de óxido de metal refractario particulado fino, por ejemplo, gamma-alúmina, con uno o más componentes de metal catalíticos tales como un compuesto de metal precioso, es decir, del grupo del platino, u otros metales nobles o metales de base, secando y calcinando las partículas del soporte impregnado y formando una suspensión acuosa de estas partículas. Pueden incluirse partículas de la chabazita de cobre a granel en la suspensión. Puede estabilizarse térmicamente alúmina activada antes de que se dispersen en la mismas los componentes catalíticos, tal como se conoce bien en la técnica, impregnándola con, por ejemplo, una disolución de una sal soluble de bario, lantano, zirconio, metal de tierras raras u otro precursor estabilizador adecuado, y después de eso secando (por ejemplo, a 110°C durante una hora) y calcinando (por ejemplo, a 550°C durante una hora) la alúmina activada impregnada para formar un óxido de metal de estabilización disperso sobre la alúmina. Catalizadores de metal de base también pueden haberse impregnado opcionalmente en la alúmina activada, por ejemplo, impregnando una disolución de un nitrato de metal de base en las partículas de alúmina y calcinando para proporcionar un óxido de metal de base disperso en las partículas de alúmina.

El portador puede sumergirse entonces en la suspensión de alúmina activada impregnada y eliminarse la suspensión en exceso para proporcionar un recubrimiento delgado de la suspensión sobre las paredes de los pasos

de flujo de gas del portador. El portador recubierto se seca entonces y se calcina para proporcionar un recubrimiento adherente del componente catalítico y, opcionalmente, el material de tipo CHA de cobre, a las paredes de los pasos del mismo. Pueden proporcionarse una o más capas adicionales en el portador. Después de aplicarse cada capa, o después de aplicarse el número de capas deseadas, el portador se seca entonces y se calcina para proporcionar un elemento de catalizador acabado según una realización de la presente invención.

Alternativamente, la alúmina u otras partículas de soporte impregnadas con el componente de metal precioso o metal de base puede mezclarse con partículas a granel o soportadas del material de tipo chabazita de cobre en una suspensión acuosa, y esta suspensión mixta de partículas de componente catalítico y partículas de material de tipo chabazita de cobre puede aplicarse como un recubrimiento a las paredes de los pasos de flujo de gas del portador.

En uso, la corriente de gases de escape puede ponerse en contacto con un catalizador preparado según realizaciones de la presente invención. Por ejemplo, los catalizadores de tipo CuCHA producidos según realizaciones de la presente invención son muy adecuados para tratar los gases de escape de motores, incluyendo motores diésel.

Sin pretender limitar la invención de ninguna manera, se describirán con más detalle realizaciones de la presente invención mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se preparó un catalizador en polvo de tipo CuCHA mezclando 100 g de CHA en forma de NH_4^+ , que tenía una razón molar de sílice/alúmina de 30, con 400 ml de una disolución de sulfato de cobre (II) 1,0 M. Se ajustó el pH a 3,5 con ácido nítrico. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la CHA en forma de NH_4^+ y los iones de cobre agitando la suspensión a 80°C durante 1 hora. Entonces se filtró la mezcla resultante, se lavó con 800 ml de agua desionizada en tres porciones hasta que el filtrado fue transparente e incoloro, lo que indicó que sustancialmente no quedaba cobre soluble o libre en la muestra, y se secó a 90°C la muestra lavada. Se repitió una vez el procedimiento anterior que incluía intercambio iónico, filtración, lavado y secado.

Entonces se calcinó el producto de tipo CuCHA resultante a 640°C al aire durante 6 horas. El catalizador de tipo CuCHA obtenido comprendía CuO al 2,41% en peso, tal como se determinó mediante análisis por ICP. Se preparó una suspensión de CuCHA mezclando 90 g de CuCHA, tal como se describió anteriormente, con 215 ml de agua desionizada. Se molió la mezcla en molino de bolas. Se añadieron 15,8 g de acetato de zirconio en ácido acético diluido (que contenía el 30% de ZrO_2) a la suspensión con agitación.

Se recubrió la suspensión sobre núcleos de cerámica con celdas de 1" de D x 3" de L, que tenían una densidad de celdas de 400 cpsi (celdas por pulgada cuadrada) (62 celdas por centímetro cuadrado) y un grosor de pared de 6,5 milésimas de pulgada. Se secaron los núcleos recubiertos a 110°C durante 3 horas y se calcinaron a 400°C durante 1 hora. Se repitió una vez el procedimiento de recubrimiento para obtener una carga de capa de impregnación objetivo de 2,4 g/pulgada³ (0,1464 g/cm³).

Se midieron la selectividad y eficiencia de 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_3 , el 10% de O_2 , el 5% de H_2O , siendo el resto N_2 a un reactor de estado estacionario que contenía un núcleo de catalizador de 1" de D x 3" de L. Se portó la reacción a una velocidad espacial de 80.000 h⁻¹ a través de un intervalo de temperatura de 150°C a 460°C.

Se midió la estabilidad hidrotermal del catalizador mediante envejecimiento hidrotermal del núcleo de catalizador en presencia del 10% de H_2O a 800°C durante 50 horas, seguido por la medición de la selectividad y eficiencia de RCS de óxidos de nitrógeno mediante el mismo procedimiento expuesto anteriormente para la evaluación de RCS en un núcleo de catalizador fresco.

La figura 1 es un gráfico que muestra la conversión de NOx y producción o formación de N_2O frente a la temperatura para esta muestra. Se resumen estos resultados en la tabla 1. Esta muestra, que no contenía cobre soluble antes de la calcinación tal como se indica mediante el color del filtrado descrito anteriormente, no mostró resistencia al envejecimiento térmico potenciada.

Ejemplo 1a

A la suspensión de recubrimiento del ejemplo 1 se le añadió sulfato de cobre pentahidratado para llevar el contenido de CuO total al 3,2%. Se recubrió la suspensión sobre monolito y se envejeció y se sometió a ensayo para RCS de NOx expuesto anteriormente para el ejemplo 1, excepto porque se calcinó el monolito a 640°C. Se comparó el rendimiento catalítico con el del ejemplo 1 en la figura 1A. La adición de sulfato de cobre a la suspensión de recubrimiento mejoró significativamente la estabilidad hidrotermal y actividad a baja temperatura.

Ejemplo 2

5 Se preparó un catalizador en polvo de tipo CuCHA mezclando 17 kg de CHA en forma de NH_4^+ , que tenía una razón molar de sílice/alúmina de 30, con 68 l de una disolución de sulfato de cobre (II) 1,0 M. Se ajustó el pH a 3,5 con ácido nítrico. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la CHA en forma de NH_4^+ y los iones de cobre agitando la suspensión a 80°C durante 1 hora. Entonces se filtró la mezcla resultante y se secó al aire. Se repitió una vez el procedimiento anterior que incluía intercambio iónico y filtración. Entonces se volvió a suspender la torta de filtración húmeda en 40 l de agua desionizada seguido por filtración y secado a 90°C. Entonces se calcinó el producto de tipo CuCHA resultante a 640°C al aire durante 6 horas. El catalizador de tipo CuCHA obtenido comprendía CuO al 2,75% en peso.

10 La preparación de la suspensión, el recubrimiento y la evaluación de RCS de NO_x fueron iguales a los expuestos anteriormente para el ejemplo 1. Este ejemplo contenía cobre libre, y presentó estabilidad hidrotermal mejorada en comparación con el ejemplo 1.

Ejemplo 3

15 Se preparó un catalizador de tipo CuCHA que comprendía el 3,36% de CuO en peso mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 2 seguido por una impregnación de humectación incipiente.

Usando el procedimiento en el ejemplo 2, se prepararon 134 gramos de CuCHA al 3,11% en peso. A este material, se le añadió una disolución de sulfato de cobre que se componía de 1,64 g de sulfato de cobre pentahidratado y 105 ml de agua desionizada. Se secó la muestra impregnada a 90°C y se calcinó a 640°C durante 6 horas.

20 La preparación de la suspensión, el recubrimiento y la evaluación de RCS de NO_x son iguales a los expuestos anteriormente para el ejemplo 1. Tal como se muestra en la figura 3, la muestra que contenía más cobre no sometido a intercambio iónico presentó mayor actividad a baja temperatura además de estabilidad hidrotermal.

Ejemplo 4

25 Se preparó un catalizador de tipo CuCHA que comprendía el 3,85% de CuO en peso mediante un procedimiento de impregnación de humectación incipiente sólo. Se impregnó una disolución de sulfato de cobre que se componía de 18,3 g de sulfato de cobre pentahidratado y 168 ml de agua desionizada sobre 140 g de CHA en forma de NH_4^+ , que tenía una razón molar de sílice/alúmina de 30. Entonces se secó la muestra impregnada a 90°C y se calcinó a 640°C durante 6 horas.

30 La preparación de la suspensión, el recubrimiento y la evaluación de RCS de NO_x son iguales a los expuestos anteriormente para el ejemplo 1. Tal como se muestra en la figura 4, el ejemplo 4 presentó una disminución del rendimiento entre 350°C y 450°C después de envejecimiento hidrotermal.

Ejemplo 5

Se preparó un catalizador de tipo CuCHA que comprendía el 1,94% de CuO en peso mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque se preparó esta muestra mediante un único intercambio iónico.

35 La preparación de la suspensión, el recubrimiento y la evaluación de RCS de NO_x son iguales a los expuestos anteriormente para el ejemplo 1, excepto porque no se midió la estabilidad hidrotermal.

Ejemplo 6

40 Se preparó un catalizador en polvo de tipo CuCHA mezclando 0,2 g de CHA en forma de NH_4^+ , que tenía una razón molar de sílice/alúmina de 15, con 16 ml de una disolución de sulfato de cobre (II) 25 mM. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la CHA en forma de NH_4^+ y los iones de cobre agitando la suspensión a 80°C durante 1 hora. Entonces se filtró la mezcla resultante, se lavó con agua desionizada y se secó a 90°C. Se repitió una vez el procedimiento anterior que incluía intercambio iónico, filtración, lavado y secado. Entonces se calcinó el producto de tipo CuCHA resultante a 540°C al aire durante 16 horas. El catalizador de tipo CuCHA obtenido comprendía CuO al 4,57% en peso.

45 Se envejeció de manera hidrotermal el polvo de catalizador en presencia del 10% de H_2O a 800°C durante 50 horas, seguido por la medición de la eficiencia de RCS de óxidos de nitrógeno.

Se evaluó el rendimiento del catalizador usando un reactor catalítico de microcanales que contenía un lecho de aproximadamente 12,6 mm³ de catalizador. Se hizo pasar el caudal (temperatura y presión estándar) de 500 cc/min

de reactantes, que consistía en 500 ppm de NO_x, 500 ppm de NH₃, el 10% de O₂, el 5% de H₂O, siendo el resto He, más 25 cc/min de vapor de agua sobre el lecho a diversas temperaturas (200, 250, 300, 350, 400, 450 y 500°C) para determinar la reactividad del catalizador. Se determinó la conversión de NO_x mediante $100 \cdot (\text{NO}_x \text{ alimentado} - \text{NO}_x \text{ de salida}) / (\text{NO}_x \text{ alimentado})$ usando un analizador de espectros de masas.

5 Ejemplo 7

Se preparó un catalizador en polvo de tipo CuCHA que comprendía el 2,94% de CuO en peso mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 6, que incluye intercambio iónico, filtración, lavado, secado, calcinaciones y envejecimiento hidrotermal, excepto porque la razón molar de sílice/alúmina era de 30 y porque se repitió 4 veces el procedimiento de intercambio iónico.

10 La evaluación de RCS de NO_x es igual a la expuesta anteriormente para el ejemplo 6.

Ejemplo 8

Se preparó un catalizador en polvo de tipo CuCHA que comprendía el 0,45% de CuO en peso mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 6, que incluye intercambio iónico, filtración, lavado, secado, calcinaciones y envejecimiento hidrotermal, excepto porque la razón molar de sílice/alúmina era de 50.

15 La evaluación de RCS de NO_x son iguales a los expuestos anteriormente para el ejemplo 6.

Ejemplo 9

Se preparó un catalizador en polvo de tipo CuCHA mezclando 15,0 g de CHA en forma de NH₄⁺, que tenía una razón molar de sílice/alúmina de 256, con 61 ml de una disolución de sulfato de cobre (II) 0,64 M. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la CHA en forma de NH₄⁺ y los iones de cobre agitando la suspensión a 80°C durante 1 hora. Entonces se filtró la mezcla resultante, se lavó con agua desionizada y se secó a 90°C. Se repitió 4 veces el procedimiento anterior que incluía intercambio iónico, filtración, lavado y secado. Entonces se calcinó el producto de tipo CuCHA resultante a 540°C al aire durante 16 horas. El catalizador de tipo CuCHA obtenido comprendía CuO al 2,63% en peso.

25 El envejecimiento hidrotermal y la evaluación de RCS de NO_x fueron iguales a los expuestos anteriormente para el ejemplo 6.

Ejemplo comparativo 10

Se preparó un catalizador en polvo de zeolita de Cu/Y que tenía una razón molar de sílice/alúmina de 5 tal como se describe adicionalmente a continuación.

30 Se preparó un catalizador en polvo de Cu/Y mezclando 500 g de zeolita Y en forma de NH₄⁺, que tenía una razón molar de sílice/alúmina de ~5, con 2500 ml de una disolución de sulfato de cobre (II) 0,1 M. El pH era de entre 2,9 y 3,3. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la zeolita Y en forma de NH₄⁺ y los iones de cobre agitando la suspensión a 80°C durante 1 hora. Entonces se filtró la mezcla resultante, se lavó con agua desionizada y se secó a 90°C. Se repitió el procedimiento anterior que incluía intercambio iónico, filtración, lavado y secado para un total de 5 intercambios mientras que el pH fue similar a anteriormente. Entonces se calcinó el producto de zeolita Y de Cu resultante a 640°C al aire durante 16 horas. El catalizador de zeolita Y de Cu obtenido comprendía CuO al 4,60% en peso.

40 Se preparó la suspensión de Cu/Y mezclando 200 g de Cu/Y, tal como se describió anteriormente, con 400 ml de agua desionizada. Se molió la mezcla haciéndola pasar dos veces a través de un molino Eigerl para obtener una suspensión que comprendía el 90% de partículas más pequeñas que 8 μm. Se añadieron 8,7 g de acetato de zirconio en ácido acético diluido (que contenía el 30% de ZrO₂) a la suspensión con agitación.

45 Se recubrió la suspensión sobre núcleos de cerámica con celdas de 1" de D x 3" de L, que tenían una densidad de celdas de 400 cpsi (celdas por pulgada cuadrada) (62 celdas por centímetro cuadrado) y un grosor de pared de 6,5 milésimas de pulgada (0,1651 mm). Se requirieron dos capas de recubrimiento para obtener una carga de capa de impregnación objetivo de 1,6 g/pulgada³ (0,0976 g/cm³). Se secaron los núcleos recubiertos a 90°C durante 3 horas, y se calcinaron los núcleos a 450°C durante 1 hora después de la segunda etapa de secado.

El envejecimiento hidrotermal y la evaluación de RCS son iguales a los expuestos en el ejemplo 1, excepto porque se realizó envejecimiento a 750°C durante 25 horas.

Ejemplo comparativo 11

Se preparó un catalizador de polvo de zeolita beta/Cu que tenía una razón molar de sílice/alúmina de 35 usando un procedimiento similar al de la muestra preparada en el ejemplo 10. El envejecimiento hidrotérmico y la evaluación de RCS son iguales a los expuestos en el ejemplo 1.

- 5 Un resumen de los datos para los ejemplos 1-5 y ejemplos comparativos 10-11 está contenido en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Ejemplo	Razón atómica de Cu/Al	% de CuO	Conversión de NOx (%)				Producción de N ₂ 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
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 presentó la mejor combinación de actividad a baja temperatura, actividad a alta temperatura y mostró poca degradación debida a envejecimiento hidrotérmico.

- 10 La tabla 2 muestra la conversión de NOx normalizada para los ejemplos 6-9, que contenían razones molares de SiO₂/Al₂O₃ y razones atómicas de Cu/Al variables. El ejemplo 7 presentó el mejor rendimiento. Aunque el rendimiento de los ejemplos 6, 8 y 9 no era óptimo, debe observarse que cada uno de los ejemplos se envejeció a una temperatura bastante alta de 800°C. No todos los catalizadores experimentarán temperaturas tan altas, y se cree que muestras envejecidas a menores temperaturas presentarán un rendimiento aceptable a una razón 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 hollín catalizado, el RCS se expondría normalmente a altas temperaturas, por ejemplo, que superan aproximadamente los 700°C. Si el RCS se dispone sobre el FHC, el RCS puede experimentar temperaturas de hasta aproximadamente 800°C, o mayores. Según realizaciones de la presente invención, se proporciona mayor flexibilidad en la ubicación de un catalizador tal como un catalizador de RCS en un sistema de tratamiento de gases de escape debido a los catalizadores de tipo CuCHA que presentan estabilidad hidrotérmica mejorada en comparación con otros tipos de materiales de zeolita. Se esperaría muestras que tienen un intervalo de razón de sílice con respecto a alúmina de entre aproximadamente 15 y 256 que experimentan temperaturas de funcionamiento por debajo de aproximadamente 800°C presentasen conversión de NOx aceptable a baja temperatura. Por tanto, según realizaciones de la invención, razones de sílice con respecto a alúmina de aproximadamente 15 a aproximadamente 256 están dentro del alcance de la invención, sin embargo, intervalos más estrechos que tienen un límite inferior de intervalo de aproximadamente 10, 20, aproximadamente 25 y aproximadamente 30 y un límite superior de intervalo de 150, 100, 75, 50 y 40 están dentro del alcance de la invención.

Tabla 2

Ejemplo	Razón molar de SiO ₂ /Al ₂ O ₃	% de CuO	Razón atómica de Cu/Al	Conversión de NOx, 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:

Se prepararon las muestras sometidas a ensayo en este ejemplo de la siguiente manera. Se preparó un catalizador en polvo de tipo CuCHA mezclando 250 g de CHA en forma de NH_4^+ , que tenía una razón molar de sílice/alúmina de 30, con 2,0 l de una disolución de sulfato de cobre (II) 0,1 M. Se ajustó el pH a de 3,0 a 3,4 con ácido nítrico. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la CHA en forma de NH_4^+ y los iones de cobre agitando la suspensión a 80°C durante 1 hora. Entonces se filtró la mezcla resultante, se lavó con agua desionizada y se secó a 90°C. Se repitió el procedimiento anterior que incluía intercambio iónico, filtración, lavado y secado durante un total de 5 veces. Entonces se calcinó el producto de tipo CuCHA resultante a 640°C al aire durante 16 horas. El catalizador de tipo CuCHA obtenido comprendía CuO al 3,68% en peso.

Se investigó el impacto de CO, propeno, n-octano y agua sobre la actividad de RCS de CuCHA a temperaturas de 170, 200, 250, 300 y 350°C. Se sometieron a ensayo los núcleos de catalizador en una mezcla de gases de escape de diésel simulada. Las concentraciones de gases principales fueron las siguientes: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH_3 , el 10% de CO_2 , el 10% de O_2 . Se añadieron secuencialmente los siguientes componentes para investigar el efecto sobre la conversión de NOx: el 5% de H_2O 300 ppm de C_3H_6 como C1, 600 ppm de C_3H_6 como C1, 100 ppm de octano como C1 y 500 ppm de CO. Se ajustó la velocidad espacial de los experimentos en 142.000 h^{-1} . Se permitió que la reacción alcanzase el estado estacionario en los puntos de temperatura de 170°C, 200°C, 250°C, 300°C y 350°C y se registraron las posteriores conversiones e interacciones de componentes. Se realizó el análisis de gases de NO, NO_2 , N_2O , NH_3 , CO_2 , CO, C_3H_6 y H_2O usando un FTIR MKS 2030 MultiGas que funcionaba a una resolución de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Se resumen los resultados en la figura 5. A bajas temperaturas de 170°C y 200°C, el agua fue el principal inhibidor, inhibiéndose ligeramente el alto nivel de propeno a 200 ppm (600 ppm de C1) a 200°C, 100 ppm de propeno (300 ppm de C1), CO y n-octano no tuvieron ningún impacto. A temperaturas mayores de 250°C, se observó que el agua era un promotor. Ninguno de los componentes sometidos a ensayo inhibía la conversión de NOx a 250°C, por el contrario todos eran promotores. A 300°C, CO y n-octano promovieron la RCS de NOx, mientras que 600 ppm de propeno C1 inhibieron la reacción. A 350°C, sólo 600 ppm de propeno C1 tuvieron una inhibición menor, y los otros componentes tuvieron todos un efecto positivo. Se cree que este rendimiento es mejor que el rendimiento de otros catalizadores de RCS promovidos por Cu que usan zeolitas de poro medio y grande, por ejemplo, zeolitas beta. Se sabe que los catalizadores de RCS son susceptibles de envenenamiento transitorio por hidrocarburos de cadena larga, que pueden llenar los poros con coque. Estos ensayos muestran que la zeolita de tipo CuCHA de poro pequeño no presentó este problema.

Ejemplo 12A**Ensayo de almacenamiento/liberación de HC:**Gases y aparato:

Se envejeció en primer lugar un núcleo de catalizador de tipo CuCHA recubierto sobre un monolito de cerámica (400 cpsi (62 celdas por centímetro cuadrado)/6 milésimas de pulgada (0,1524 mm)) que presentaba una sección transversal de 144 celdas abiertas y 1" de longitud durante 50 h a 800°C en el 10% de H_2O , el 10% de O_2 , el resto nitrógeno. Posteriormente, se colocó el catalizador en un reactor de laboratorio. Se expuso el catalizador a una mezcla de gases que comprendía el 4% de H_2O , el 14% de O_2 , 100 ppm de NO, el resto N_2 y se calentó hasta 100°C. Después de la estabilización de la temperatura a 100°C, se añadió una combinación de tolueno y octano a través de un controlador de flujo másico de modo que se lograrse una concentración objetivo de 100 ppm de C1 como octano y 100 ppm de C1 como tolueno a una velocidad espacial total de 104 kh^{-1} . Se condujo el gas efluente sobre una cámara de postcombustión que se componía de un catalizador de oxidación basado en Pt/alúmina y se mantuvo a una temperatura constante de 600°C. Cualquier emisión de hidrocarburos incluyendo productos de oxidación parcial y CO que podrían formarse sobre el catalizador de tipo CuCHA se oxidarán para dar CO_2 cuando se hacen pasar sobre la cámara de postcombustión. Se monitoriza el efluente de CO_2 de la cámara de postcombustión mediante un analizador de CO_2 mediante IR. En paralelo, se ha analizado una corriente deslizante del catalizador de tipo CuCHA haciéndola pasar a la cámara de postcombustión mediante un analizador de HC mediante FID.

Protocolo de ensayo:

Después de la estabilización del catalizador de tipo CuCHA a 100°C en una mezcla del 4% de H_2O , el 14% de O_2 , 100 ppm de NO, el resto N_2 , se introdujo la combinación de hidrocarburos de octano y tolueno. Durante 10 min, se mantuvo la temperatura del catalizador a 100°C. Durante este periodo, se almacenan HC sobre el catalizador lo que conduce a una señal de salida de la cámara de postcombustión de CO_2 por debajo de la concentración de entrada de HC. Después del periodo de almacenamiento, la temperatura se eleva linealmente desde 100°C hasta 600°C en una rampa de 20°C/min. La señal de cámara de postcombustión de CO_2 aumenta bruscamente, lo que se debe a una liberación de HC almacenados del catalizador. Tras completarse la desorción, la señal de CO_2 vuelve al valor inicial (=concentración de gases de alimentación). A medida que se eleva la temperatura, una pequeña disminución del CO_2 de salida de la cámara de postcombustión por debajo del nivel de gases de alimentación indica un segundo

tipo de eliminación de HC que se debe a la deposición de depósitos carbonosos formados a partir de tolueno y octano sobre el catalizador. A medida que aumenta la temperatura, se quemará cualquier depósito carbonoso adicional formado y provocará una señal de salida elevada de la cámara de postcombustión de CO₂. Después de completarse el quemado de depósitos carbonosos, la señal de cámara de postcombustión de CO₂ volverá eventualmente a su valor inicial.

Análisis de datos:

Se evaluó la señal de cámara de postcombustión de CO₂ cuantitativamente con el fin de determinar la cantidad de HC que se almacenan, liberan, depositan como coque y coque quemado. Las intersecciones correspondientes del perfil de CO₂ de salida de la cámara de postcombustión mostrado en la figura 5A con la concentración de gases de alimentación de HC se usaron como límites de integración. Para el ejemplo de CuCHA estos límites de integración estuvieron aproximadamente entre 0 y 800 s para el almacenamiento, entre 800 s y 1000 s para la liberación, entre 1000 s y 1400 s para la coquización, respectivamente. La cantidad de HC que se almacenaron, liberaron, depositaron como coque y posteriormente se quemaron se expresan como mg de HC basado en la razón de C:H promedio de los HC de la corriente de alimentación.

Resultados:

Se llevó a cabo este experimento con catalizadores de RCS de Cu-Y (después de envejecimiento durante 25 h a 750°C en el 10% de H₂O, el 10% de O₂, el resto N₂) y de zeolita beta-Fe (después de envejecimiento durante 50 h a 800°C en el 10% de H₂O, el 10% de O₂, el resto N₂) del mismo volumen en las mismas condiciones. En el caso de CuCHA, parece haber muy poca coquización y, por consiguiente, no hay señal de quemado perceptible. Se representan gráficamente los resultados en la figura 5B. Resulta evidente que el catalizador de tipo CuCHA almacena la menor cantidad de HC de los que se libera la mayor parte como HC y se deposita poca cantidad como coque. El catalizador de Cu-Y por el contrario no formó una cantidad sustancial de depósitos carbonosos en el intervalo de temperaturas desde aproximadamente 200°C hasta 450°C. Posteriormente se quemó parte del coque acumulado a mayores temperaturas.

Ejemplo 13 Preparación de catalizador de AMOX

Se preparó un catalizador de oxidación de amoníaco que comprendía una CuCHA como en el ejemplo 12 y que tenía un contenido de cobre del 3,68% medido como CuO, y una razón de SiO₂/Al₂O₃ de 30. Se recubrió este material sobre un soporte de cordierita monolítico convencional, que tenía una geometría de celda cuadrada de 400 celdas/pulgada³, para proporcionar una carga total de 2,40 g/pulgada³ (0,1464 g/cm³) basado en el volumen a granel de monolito. Este monolito recubierto previamente se sumergió entonces en una disolución de un precursor que contenía platino (un complejo de hidroxilamina-platino) para distribuir total y uniformemente el precursor de platino sobre la pieza. Se secó la pieza a 110°C y entonces se calcinó a 450°C durante una hora. Esto proporcionó una carga de platino sobre la pieza de 4,3 g/pies³ (0,1518 g/l) basado en el volumen a granel de monolito. Por tanto el catalizador tenía la siguiente composición: el 3,68% de CuO + el 0,10% de Pt soportado sobre CuCHA, recubierto sobre soporte de cordierita 400/6 convencional a una carga de pieza total de aproximadamente 2,4 g/pulgada³ (0,1464 g/cm³). La razón atómica de Al:Cu:Pt en el presente catalizador es de aproximadamente 190:90:1. La razón de Al/M (M = Cu + Pt) es igual a aproximadamente 2,1.

Ejemplo 14- Ensayos de muestras del ejemplo 13

La eficiencia de eliminación de amoníaco y las selectividades de productos de oxidación de núcleos de catalizador de AMOX envejecidos de manera hidrotermal preparados tal como se describe en el ejemplo 13 se midieron añadiendo una mezcla de gases de alimentación de 500 ppm de NH₃, el 10% de O₂, el 5% de H₂O, siendo el resto N₂ (como aire) a un reactor de estado estacionario que contenía un núcleo de catalizador cuadrado cilíndrico de 3,0 pulgadas (7,62 cm) de largo con una sección transversal facial que contenía 144 celdas abiertas. Se llevó a cabo la reacción a una velocidad espacial de 100.000 h⁻¹ a través de un intervalo de temperatura de 150°C a 460°C. Las condiciones de envejecimiento hidrotermal son 10 horas a 700°C con el 10% de H₂O al aire. La figura 6 es un gráfico que muestra emisiones en comparación con las de una muestra envejecida de manera hidrotermal de CuCHA. Los datos muestran 1) la conversión altamente selectiva de NH₃ en N₂ catalizada por el catalizador de tipo CuCHA en ausencia de impregnación con Pt, y 2) que la conversión de NH₃ puede potenciarse de manera espectacular mediante la inclusión del componente de platino sin comprometer la alta selectividad de N₂. Esta última es significativa porque la técnica anterior muestra que el platino como gasa metálica o soportado sobre otros óxidos o soportes zeolíticos es generalmente selectivo para la producción de N₂O o NOx.

Ejemplo 15

Comparación de la formulación de CuCHA sobre un sustrato de flujo directo y un filtro de flujo por pared a cargas comparables. Un filtro de flujo por pared se recubrió con el mismo catalizador que el portador de catalizador de flujo

directo del ejemplo 3 y se miden las dos muestras para comparar su actividad catalítica.

Se preparó una suspensión de CuCHA mezclando 90 g de CuCHA, tal como se describió anteriormente, con 215 ml de agua desionizada. Se molió la mezcla en molino de bolas durante 11 horas para obtener una suspensión que comprendía el 90% de partículas más pequeñas que 10 µm. Se añadieron 15,8 g de acetato de zirconio en ácido acético diluido (que contenía el 30% de ZrO₂) a la suspensión con agitación.

Se recubrió la suspensión sobre núcleos de filtro de flujo por pared de cerámica de celdas de 1" de D x 6" de L, que tenían una densidad de celdas de 300 cpsi (celdas por pulgada cuadrada) (46,5 celdas por centímetro cuadrado) y un grosor de pared de 12 milésimas de pulgada (0,3048 mm). Se secaron los núcleos recubiertos a 120°C durante 3 horas y se calcinaron a 540°C durante 1 hora. Se repitió una vez el procedimiento de recubrimiento para obtener una carga de capa de impregnación objetivo de 2,0 g/pulgada³ (0,1220 g/cm³).

Se midieron la selectividad y eficiencia de reducción catalítica selectiva (RCS) de óxidos de nitrógeno de un núcleo de catalizador fresco añadiendo una mezcla de gases de alimentación de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, el 10% de O₂, el 5% de H₂O, siendo el resto N₂ a un reactor de estado estacionario que contenía un núcleo de catalizador de 1" de D x 6" de L. Se portó la reacción a una velocidad espacial de 40.000 h⁻¹ a través de un intervalo de temperatura de 150°C a 400°C.

Se midió la estabilidad hidrotermal del catalizador mediante envejecimiento hidrotermal del núcleo de catalizador en presencia del 10% de H₂O a 750°C durante 25 horas, seguido por la medición de la selectividad y eficiencia de RCS de óxidos de nitrógeno mediante el mismo procedimiento expuesto anteriormente para la evaluación de RCS en un núcleo de catalizador fresco.

La tabla 3 a continuación muestra la comparación del rendimiento de RCS envejecido de manera hidrotermal de la CuCHA recubierta sobre un filtro frente a la CuCHA recubierta sobre un portador de catalizador de flujo directo.

Tabla 3: Comparación de rendimiento de RCS (% de conversión) de sustratos de filtro y de flujo directo

NO	NO ₂	NO _x	NH ₃	Producción de N ₂ O (ppm)	Temperatura de la muestra (°C)
CuCHA sobre sustrato de flujo directo, 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 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 respalda claramente la equivalencia del rendimiento catalítico de tipo CuCHA sobre el núcleo de filtro y el catalizador monolítico de flujo directo.

Ejemplo 16

Se preparó una suspensión de NH₄⁺-CHA mezclando 608 g de NH₄⁺-CHA, que tenía una razón molar de sílice/alúmina de 30, con 796 ml de agua desionizada. Se molió la mezcla usando un molino Netzsch para obtener una suspensión que comprendía el 90% de partículas más pequeñas que 8,4 µm. Se añadieron 106 g de acetato de zirconio en ácido acético diluido (que contenía el 30% de ZrO₂) a la suspensión con agitación.

Se recubrió la suspensión sobre núcleos de cerámica con celdas de 1" de D x 3" de L, que tenían una densidad de celdas de 400 cpsi (62 celdas por centímetro cuadrado) y un grosor de pared de 6,5 milésimas de pulgada (0,1651 mm). Se secaron los núcleos recubiertos a 110°C durante 3 horas. Se repitió una vez el procedimiento de recubrimiento para obtener una carga de capa de impregnación objetivo de 2,4 g/pulgada³ (0,1464 g/cm³).

Este monolito recubierto previamente se sumergió entonces en una disolución de acetato de cobre 0,25 M durante 5 minutos a temperatura ambiente. Se insufló suavemente el núcleo con una pistola de aire comprimido y se secó a 110°C durante 3 horas y entonces se calcinó a 400°C durante 1 hora. Esto proporcionó una carga de CuO sobre CHA del 2,72% en peso basado en el peso de CHA sobre el monolito.

La evaluación de RCS de NOx del catalizador fresco fue igual que la expuesta para el ejemplo 1. Se midió la estabilidad hidrotermal del catalizador mediante envejecimiento hidrotermal del núcleo de catalizador en presencia del 10% de vapor de agua a 850°C durante 6 h, seguido por la medición de la eficiencia de RCS de NOx expuesta para el catalizador fresco.

- 5 La figura 7 es un gráfico que muestra la conversión de NOx y la formación de N₂O frente a la temperatura para esta muestra.

Ejemplo 17

- 10 Se disolvieron 12,1 g de acetato de cobre monohidratado en 420 g de agua desionizada, entonces se le añadieron 141 g de NH₄⁺-CHA, que tenía una razón molar de sílice/alúmina de 30. Se molió la mezcla usando un molino Netzsch para obtener una suspensión que comprendía el 90% de partículas más pequeñas que 3,5 μm.

- 15 Se recubrió la suspensión sobre núcleos de cerámica con celdas de 1" de D x 3" de L, que tenían una densidad de celdas de 400 cpsi (62 celdas por centímetro cuadrado) y un grosor de pared de 6,5 milésimas de pulgada (0,1651 mm). Se secaron los núcleos recubiertos a 110°C durante 3 horas. Se repitió dos veces el procedimiento de recubrimiento para obtener una carga de capa de impregnación objetivo de 2,4 g/pulgada³ (0,1464 g/cm³). Entonces se calcinaron los núcleos recubiertos a 400°C durante 1 hora. Esto proporciona una carga de CuO sobre CHA del 3,3% en peso.

- 20 La evaluación de RCS de NOx del catalizador fresco fue igual que la expuesta para el ejemplo 1. Se midió la estabilidad hidrotermal del catalizador mediante envejecimiento hidrotermal del núcleo de catalizador en presencia del 10% de vapor de agua a 850°C durante 6 h, seguido por la medición de la eficiencia de RCS de NOx expuesta para el catalizador fresco.

La figura 8 es un gráfico que muestra la conversión de NOx y la formación de N₂O frente a la temperatura para esta muestra.

Ejemplo 18

- 25 Se preparó un catalizador en polvo de tipo CuCHA mediante intercambio iónico con acetato de cobre. Se preparó una disolución de acetato de cobre (II) monohidratado 0,40 M disolviendo 89,8 g de la sal de cobre en 1,125 l de agua desionizada a 70°C. Entonces se añadieron de CHA en forma de NH₄⁺ a esta disolución. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la CHA en forma de NH₄⁺ y los iones de cobre agitando la suspensión a 70°C durante 1 hora. El pH era de entre 4,8 y 4,5 durante la reacción. Entonces se filtró la mezcla resultante, se lavó hasta que el filtrado tuvo una conductividad de < 200 μScm⁻¹, lo que indicó que sustancialmente no quedaba cobre soluble o libre en la muestra, y se secó a 90°C la muestra lavada. El catalizador de tipo CuCHA obtenido comprendía CuO al 3,06 % en peso y Na₂O a 140 ppm.

- 35 La preparación de la suspensión, el recubrimiento y la evaluación de RCS de NOx fueron iguales a los expuestos anteriormente para el ejemplo 1. Tal como se muestra en la figura 7, el ejemplo 18 presentó el mismo rendimiento de RCS que el ejemplo 3 que se preparó mediante intercambios iónicos dos veces con sulfato de cobre más una impregnación de humectación incipiente.

Ejemplo 19

Se preparó un catalizador de tipo CuCHA que comprendía el 2,99% de CuO en peso mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 18, excepto porque se preparó esta muestra en una disolución de Cu 0,30 M.

Ejemplo 20

- 40 Se preparó un catalizador de tipo CuCHA que comprendía el 2,69% de CuO en peso mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 18, excepto porque se procesó el intercambio iónico a 45°C.

Ejemplo 21

Se preparó un catalizador de tipo CuCHA que comprendía el 2,51% de CuO en peso mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 19, excepto porque se procesó el intercambio iónico a 45°C.

- 45 Las cargas de Cu de los ejemplos 18 - 21 se comparan con la del ejemplo 1 en la tabla 4. Se observa que el acetato de cobre es más eficiente que el sulfato de cobre para proporcionar la carga de Cu deseada con una disolución con baja concentración de cobre a menor temperatura de reacción.

Tabla 4

Ejemplo	Sal de Cu	Conc. de Cu ²⁺ , M	T de reacción, °C	% de CuO en peso
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 hidrotermal y análisis químicos del ejemplo 2

5 El polvo de Cu/CHA preparado en el ejemplo 2 se envejeció de manera hidrotermal en presencia del 10% de H₂O al aire a 800°C durante 48 horas. El material analizado del ejemplo 2 se marca como ejemplo 22 en las figuras 11 y 12 y las tablas 5 y 6. La muestra envejecida de manera hidrotermal se marca como ejemplo 22A en las tablas 5 y 6 y las figuras 11 y 12.

10 Se determinaron los espectros de difracción de rayos X de polvo mediante técnicas convencionales. Los ajustes del generador son 45 kV y 40 mA. La óptica del difractómetro consiste en una rendija de divergencia variable, rendijas de Soller de haz incidente, una rendija de recepción, un monocromador de grafito y un contador de centelleo usando geometría de enfoque de Bragg-Brentano. Se calcularon los espaciados d 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. Se determinaron los parámetros de red mediante barrido 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 escalón de 0,01 y contando durante 5 segundos. Se ejecutó el espectro resultante a través de mejora de perfil en software JADE. Los parámetros de red de LaB6 se mantuvieron constantes a 5,169 Å para compensar errores de desplazamiento de muestra.

15 Tabla 5 muestra las líneas de difracción de rayos X de polvo para el ejemplo 22 y el ejemplo 22A. Se conservó la estructura cristalina de tipo CHA después de envejecimiento con vapor de agua a 800°C durante 48 horas.

Tabla 5

Ejemplo 22			Ejemplo 22A		
2-Theta	d(Å)	I(%)	2-Theta	d(Å)	I(%)
9,63	9,201	100%	9,62	9,189	100%
13,02	6,793	37%	13,04	6,782	36%
14,15	6,252	8%	14,17	6,247	7%
16,21	5,465	28%	16,23	5,457	26%
18,01	4,921	32%	18,03	4,917	30%
19,28	4,600	3%	19,30	4,595	3%
20,85	4,258	89%	20,88	4,251	82%
22,29	3,985	4%	22,31	3,981	4%
22,65	3,922	5%	22,69	3,916	4%
23,33	3,809	8%	23,37	3,804	7%
25,27	3,521	41%	25,29	3,519	38%
26,22	3,397	24%	26,26	3,391	23%
27,98	3,186	5%	28,03	3,181	5%
28,53	3,126	6%	28,56	3,123	5%
29,91	2,985	3%	29,96	2,980	3%
30,98	2,885	57%	31,03	2,880	53%
31,21	2,864	17%	31,23	2,862	17%
31,48	2,840	28%	31,51	2,837	26%
31,99	2,795	4%	32,04	2,792	4%
32,75	2,733	3%	32,80	2,728	3%
33,73	2,655	2%	33,78	2,651	2%
33,95	2,639	4%	33,98	2,637	4%
34,92	2,568	13%	34,98	2,563	12%
35,38	2,535	3%	35,43	2,531	2%
36,50	2,460	9%	36,54	2,457	8%
38,72	2,324	2%	38,78	2,320	1%
38,90	2,313	1%	38,93	2,312	1%
39,13	2,300	2%	39,18	2,297	2%
39,56	2,276	1%	39,62	2,273	1%
39,78	2,264	2%	39,84	2,261	2%

Se recogieron espectros de reflectancia difusa UV/VIS mediante F(R) usando un accesorio de reflectancia difusa con una esfera de integración y referencia recubierta con BaSO₄ en el interior de un espectrómetro UV-Vis Cary 300. Los UV/VIS de los ejemplos 22 y 22A se muestran en la figura 11.

5 La tabla 6 enumera los datos de RMN-MAS de ²⁹Si y la razón atómica de Si/Al del armazón calculada de los ejemplos 22 y 22A. Los datos para CHA y CHA envejecida con el 10% de vapor de agua a 800°C, durante 48 horas también se incluyen para comparación. Los datos indican que tiene lugar cierto grado de desaluminación tras envejecimiento tanto de muestras de CHA como de Cu/CHA. Sin embargo, la muestra de Cu/CHA experimenta mucha menos desaluminación tras envejecimiento. También se observa que el propio procedimiento de intercambio de Cu altera ligeramente la razón atómica de Si/Al del armazón desde 15 hasta 17.

10 La figura 12 muestra los espectros de ²⁷Al (resonancia magnética nuclear con rotación de ángulo mágico) de los ejemplos 22 y 22A, así como las muestras de CHA y CHA envejecida. Los espectros indican que parte de las especies de Al tetraédricas se convierten en especies penta y octacoordinadas tras intercambio de Cu. Los espectros respaldan fuertemente que la muestra de Cu/CHA experimenta mucha menos desaluminación tras envejecimiento que 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 envejecida	0	95	1	4	82
Ejemplo 22	2	75	19	5	17
Ejemplo 22A	4	85	11	<1	34

20 Se muestran realizaciones a modo de ejemplo de sistemas de tratamiento de emisiones en las figuras 10A, 10B y 10C. Una realización del sistema de tratamiento de emisiones de la invención indicado como 11A se representa gráficamente en la figura 10A. Los gases de escape, que contenían contaminantes gaseosos (incluyendo hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y NOx) y materia particulada, se transportan desde el motor 19 hasta una posición aguas abajo en el sistema para gases de escape en el que un reductor, es decir, amoníaco o un precursor de amoníaco, se añade a la corriente de gases de escape. El reductor se inyecta como una pulverización a través de una boquilla (no mostrada) en la corriente de gases de escape. Urea acuosa mostrada en una línea 25 puede servir como precursor de amoníaco que puede mezclarse con aire en otra línea 26 en una estación 24 de mezclado. La válvula 23 puede usarse para dosificar cantidades precisas de urea acuosa que se convierten en la corriente de gases de escape en amoníaco.

30 La corriente de gases de escape con el amoníaco añadido se transporta hasta el sustrato 12 de catalizador de RCS (también denominado en el presente documento incluyendo las reivindicaciones "el primer sustrato") que contiene CuCHA según una o más realizaciones. Al pasar a través del primer sustrato 12, el componente de NOx de la corriente de gases de escape se convierte a través de la reducción catalítica selectiva de NOx con NH₃ en N₂ y H₂O. Además, el NH₃ en exceso que emerge de la zona de entrada puede convertirse a través de oxidación mediante un catalizador de oxidación de amoníaco aguas abajo (no mostrado) que también contiene CuCHA para convertir el amoníaco en N₂ y H₂O. El primer sustrato es normalmente un sustrato monolítico de flujo directo.

35 Una realización alternativa del sistema de tratamiento de emisiones, indicado como 11B se representa en la figura 10B que contiene un segundo sustrato 27 interpuesto entre el inyector de NH₃ y el primer sustrato 12. En esta realización, el segundo sustrato se recubre con una composición de catalizador de RCS que puede ser la misma composición que se usa para recubrir el primer sustrato 12 o una composición diferente. Una característica ventajosa de esta realización es que las composiciones de catalizador de RCS que se usan para recubrir el sustrato pueden seleccionarse para optimizar la conversión de NOx para las condiciones de funcionamiento características de ese sitio a lo largo del sistema para gases de escape. Por ejemplo, el segundo sustrato puede recubrirse con una composición de catalizador de RCS que es más adecuada para mayores temperaturas de funcionamiento experimentadas en segmentos aguas arriba del sistema para gases de escape, mientras que puede usarse otra composición de RCS para recubrir el primer sustrato (es decir, la zona de entrada del primer sustrato) que es más adecuada para temperaturas de gases de escape más frías que se experimentan en segmentos del sistema para gases de escape.

45 En la realización representada en la figura 10B, el segundo sustrato 27 puede ser o bien un sustrato alveolado de flujo directo, un sustrato de espuma de celdas abiertas o bien un sustrato de flujo por pared alveolado. En configuraciones de esta realización en las que el segundo sustrato es un sustrato de flujo por pared o un filtro de espuma de celdas abiertas de alta eficiencia, el sistema puede eliminar más del 80% de la materia particulada

incluyendo la fracción de hollín y la FOS. Un sustrato de flujo por pared recubierto para RCS y su utilidad en la reducción de NOx y materia particulada se han descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente estadounidense en tramitación junto con la presente de n.º de serie 10/634,659, presentada el 5 de agosto de 2003.

5 En algunas aplicaciones, puede ser ventajoso incluir un catalizador de oxidación aguas arriba del sitio de inyección de amoníaco/precursor de amoníaco. Por ejemplo, en la realización representada en la figura 10C se dispone un catalizador de oxidación sobre un sustrato 34 de catalizador. El sistema 11C de tratamiento de emisiones está dotado del primer sustrato 12 y opcionalmente incluye un segundo sustrato 27. En esta realización, la corriente de gases de escape se transporta en primer lugar hasta el sustrato 34 de catalizador en el que se someten a combustión al menos parte de los hidrocarburos gaseosos, CO y materia particulada para dar componentes ino-
10 cuos. Además, una fracción significativa del NO del componente de NOx de los gases de escape se convierte en NO₂. Mayores proporciones de NO₂ en el componente de NOx facilitan la reducción de NOx a N₂ y H₂O sobre el/los catalizador(es) de RCS ubicado(s) aguas abajo. Se apreciará que en la realización mostrada en la figura 10C, el primer sustrato 12 podría ser un filtro de hollín catalizado, y el catalizador de RCS podría disponerse sobre el filtro de hollín catalizado. En una realización alternativa, el segundo sustrato 27 que comprende un catalizador de RCS
15 puede estar ubicado aguas arriba del sustrato 34 de catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reducción de óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente gaseosa en presencia de oxígeno en el que dicho procedimiento comprende poner en contacto la corriente gaseosa con un catalizador que comprende: una zeolita que tiene la estructura cristalina de tipo CHA y una razón molar de sílice con respecto a alúmina de desde 15 hasta 256 y una razón atómica de cobre con respecto a aluminio de desde 0,25 hasta 0,50.
- 5

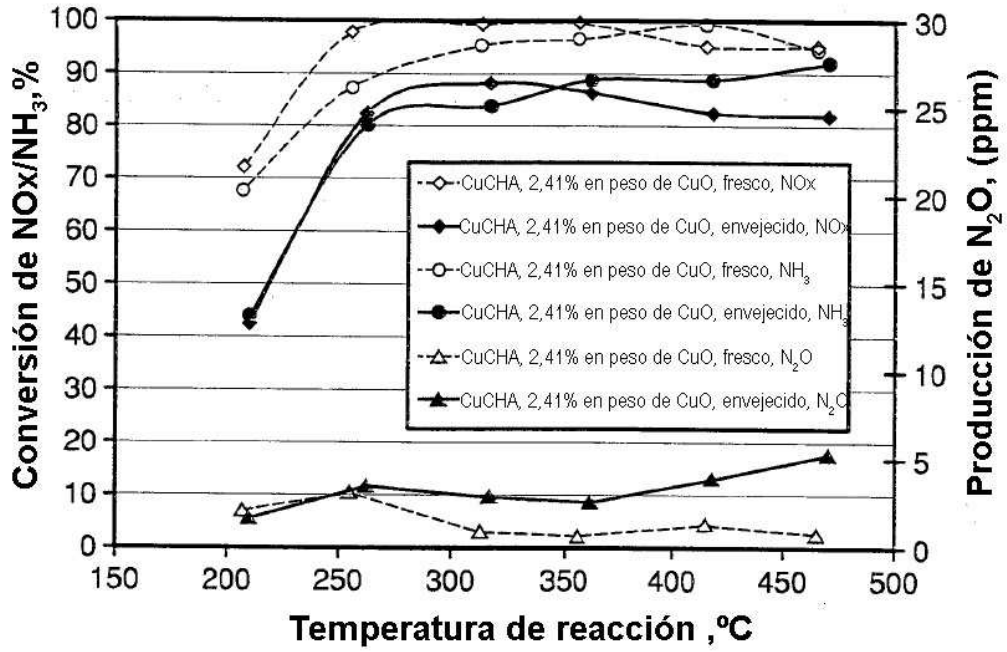


FIG. 1

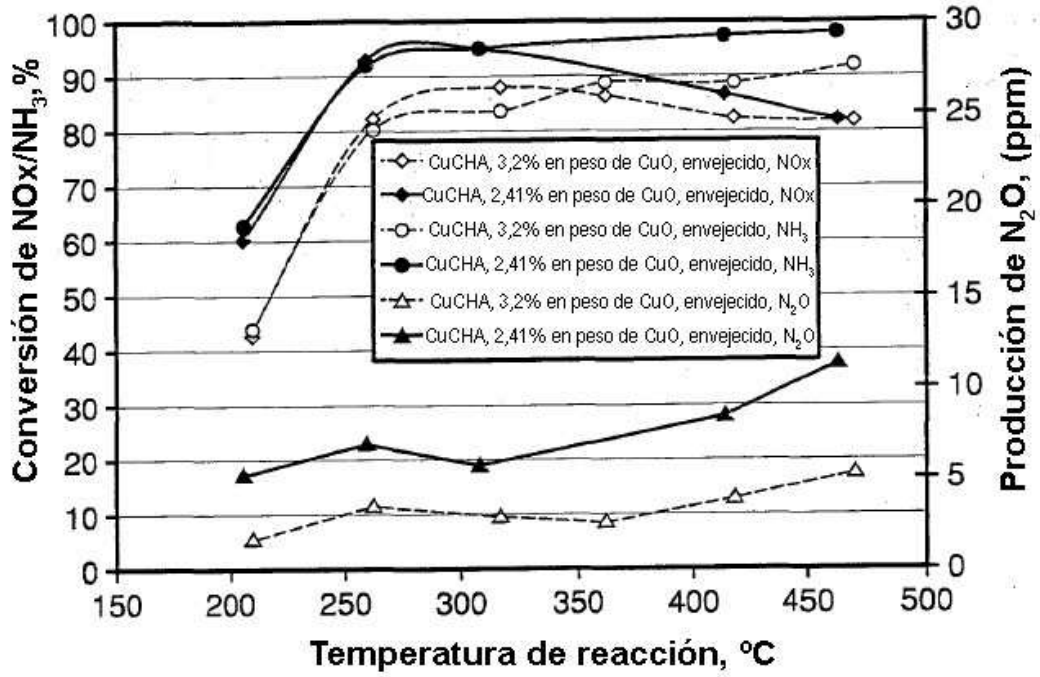


FIG. 1A

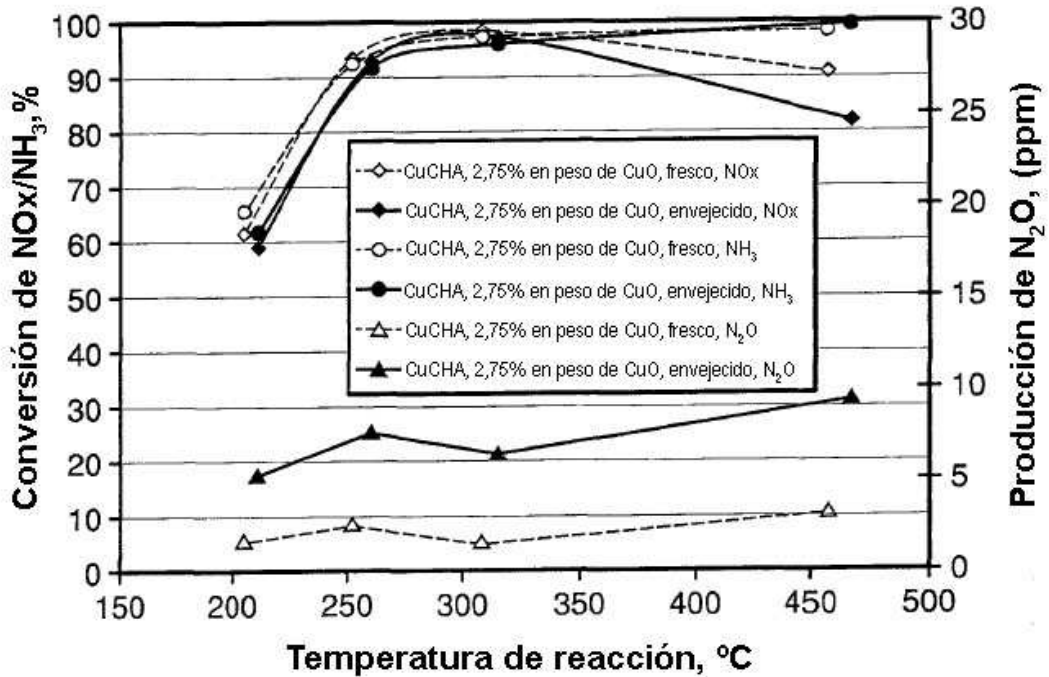


FIG. 2

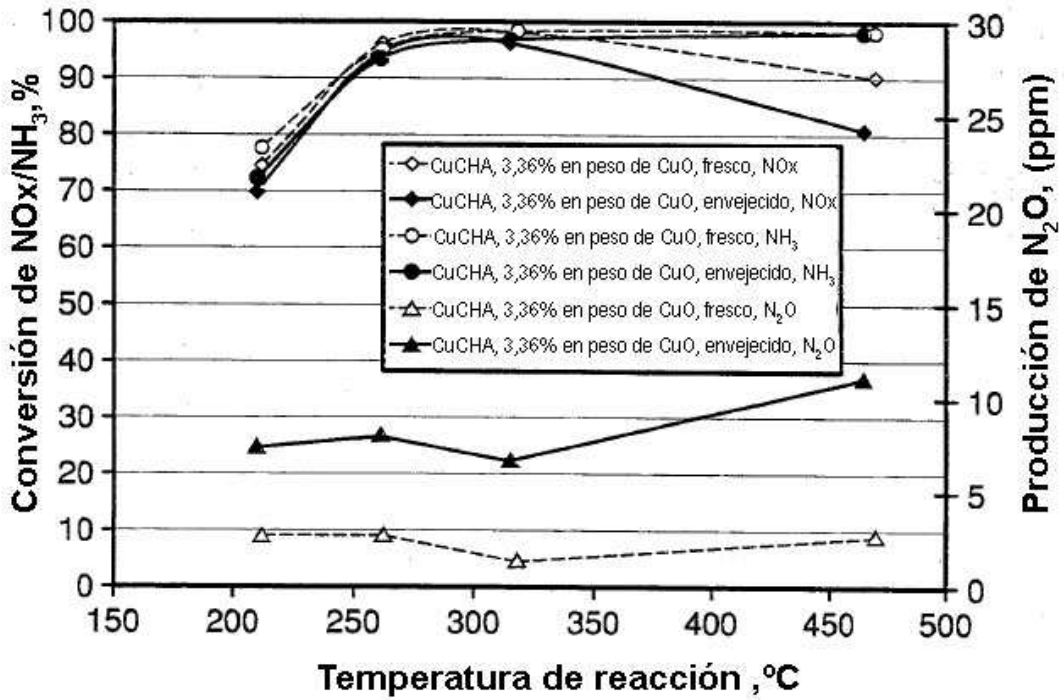


FIG. 3

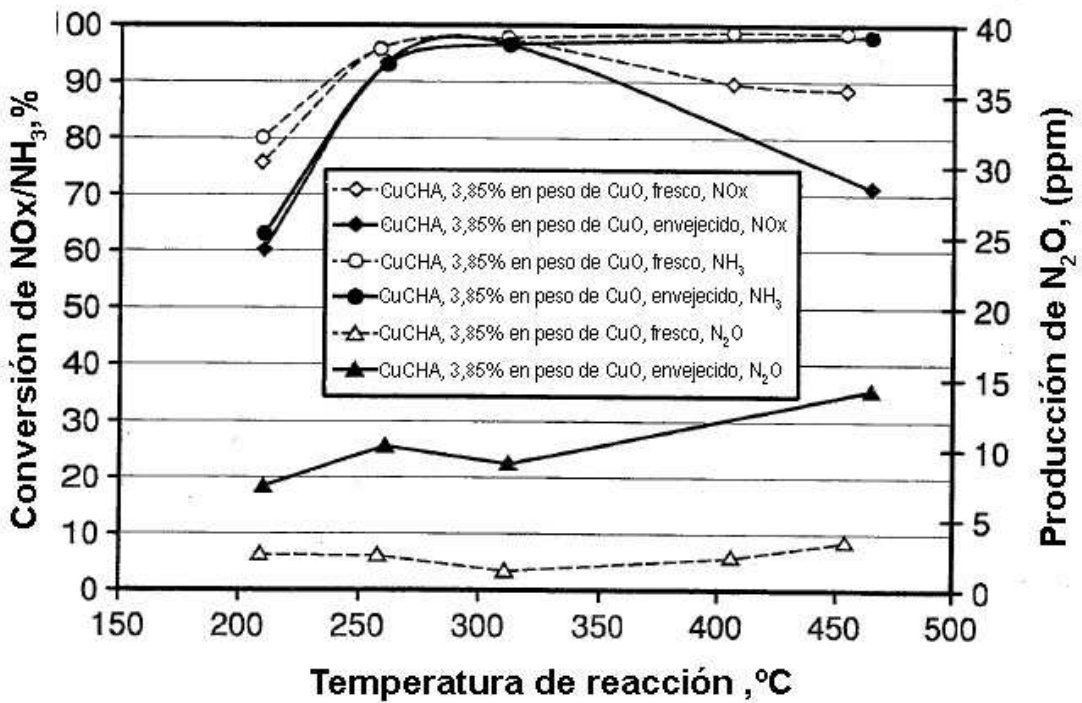


FIG. 4

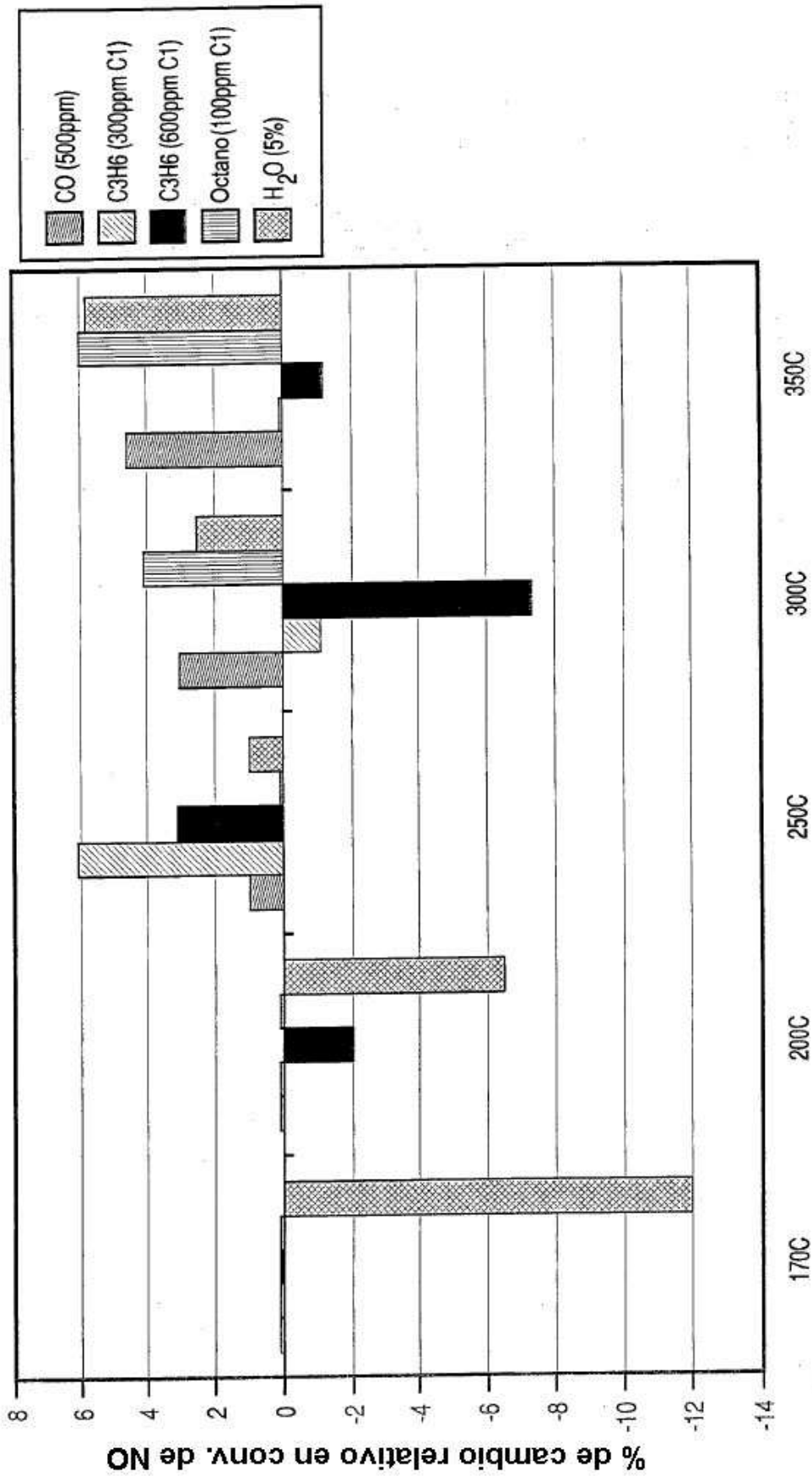


FIG. 5

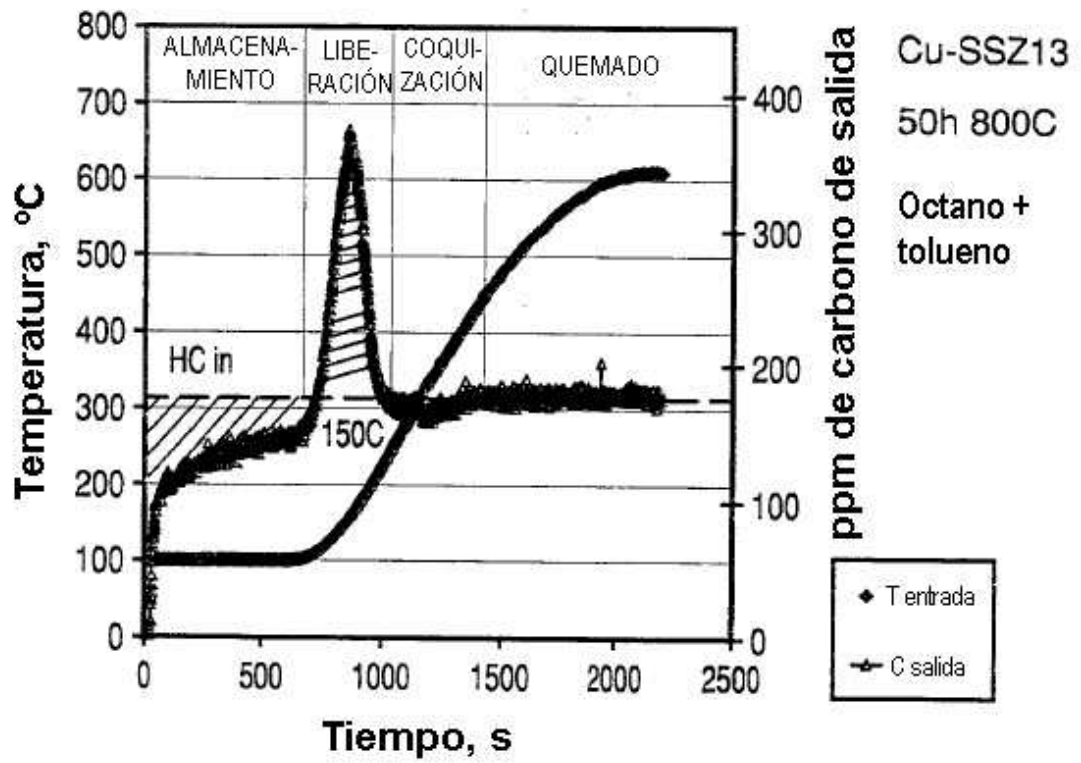


FIG. 5A

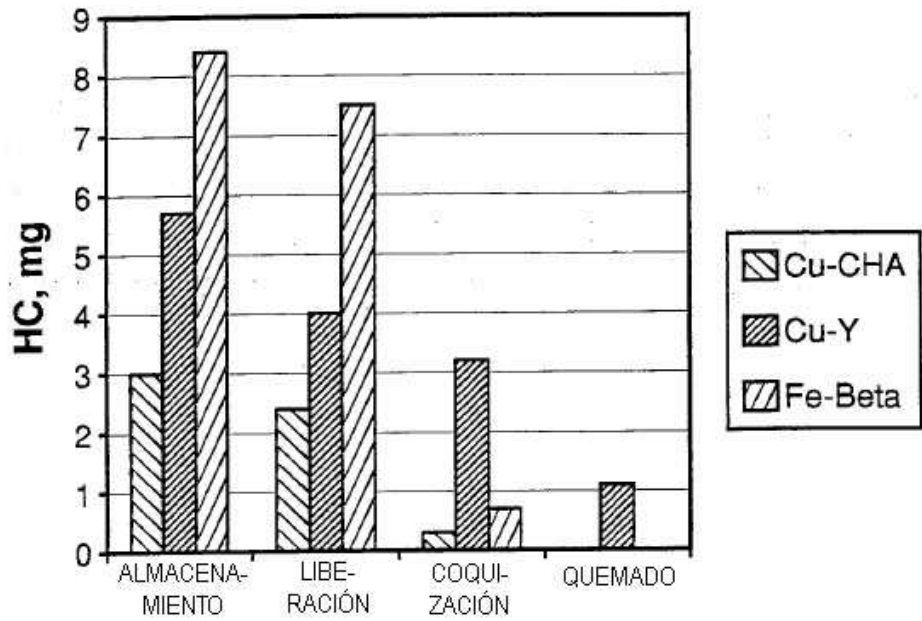


FIG. 5B

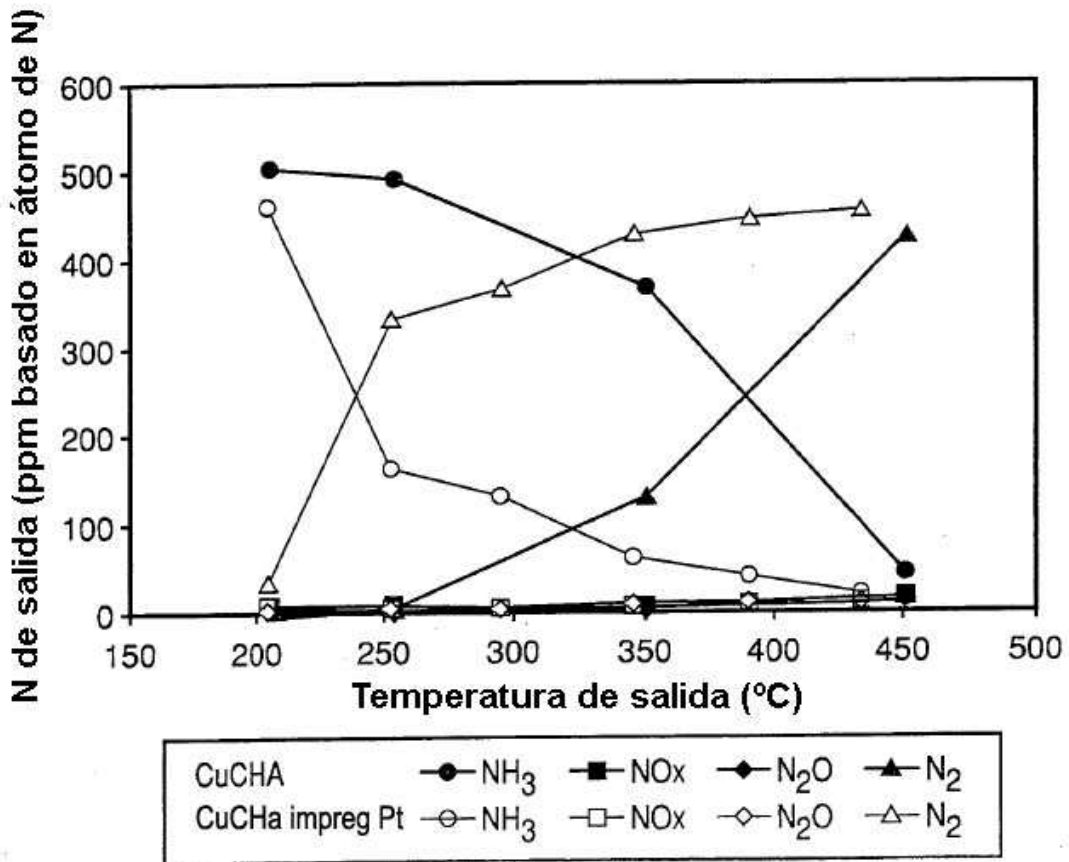


FIG. 6

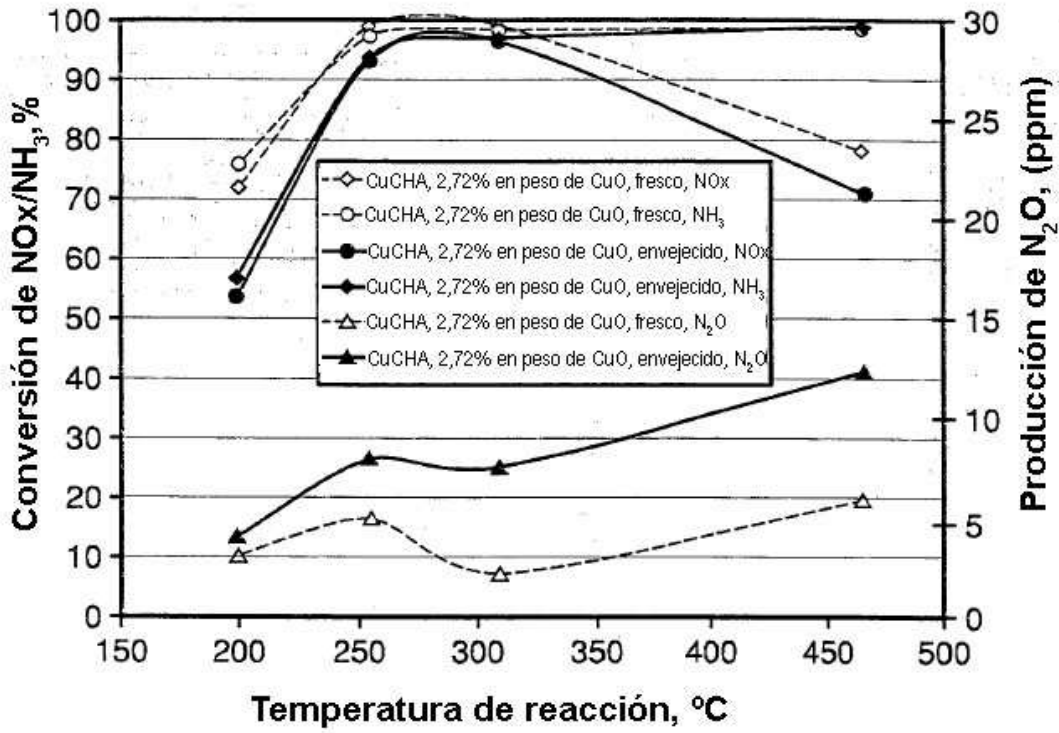


FIG. 7

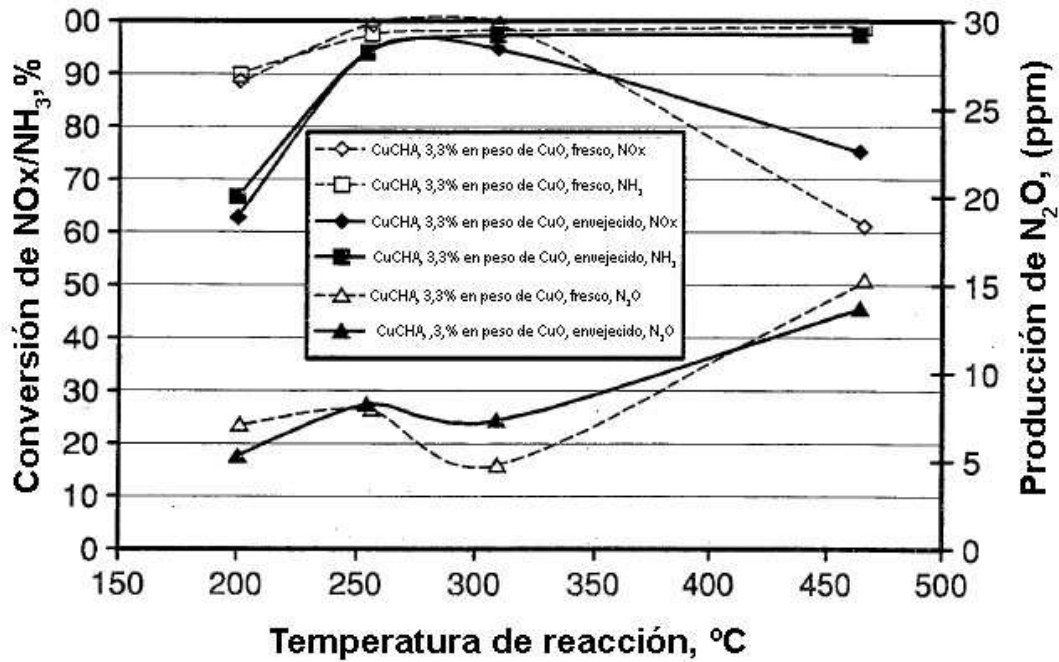


FIG. 8

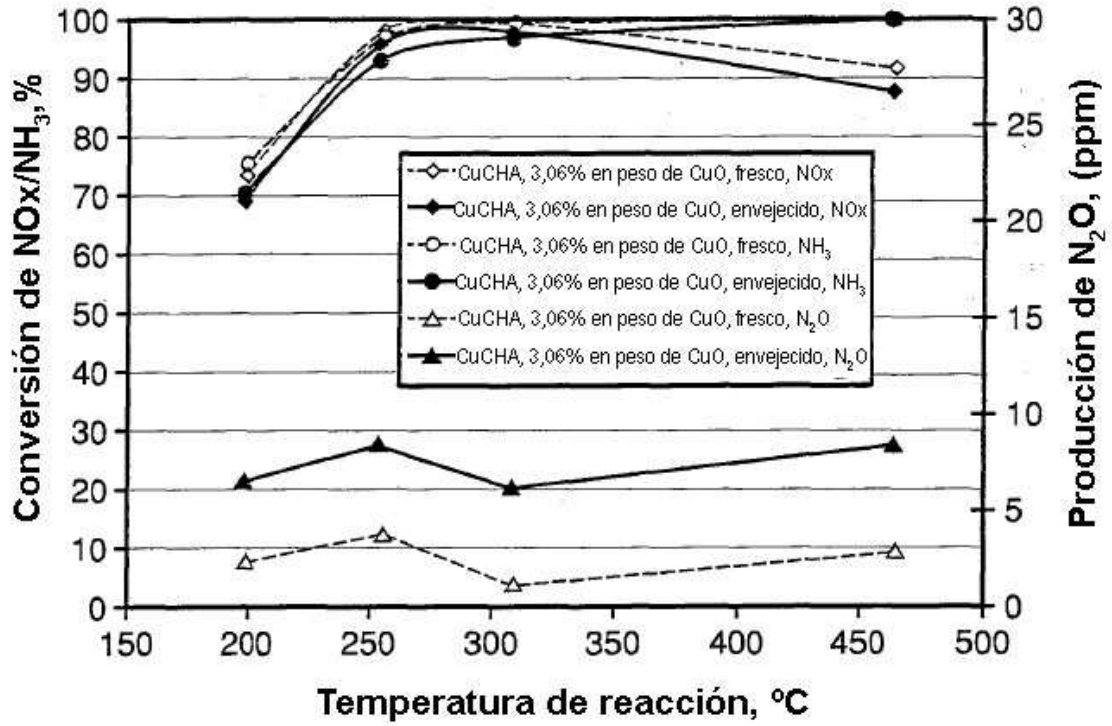


FIG. 9

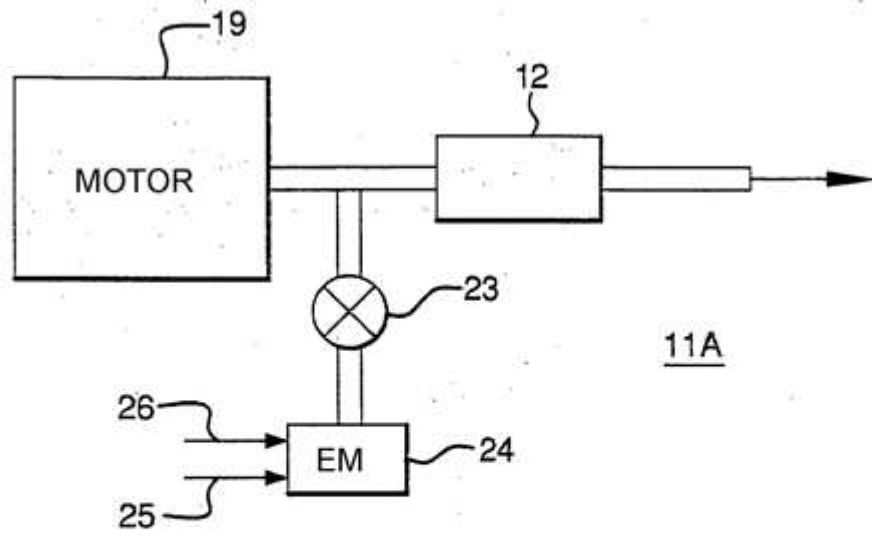


FIG. 10A

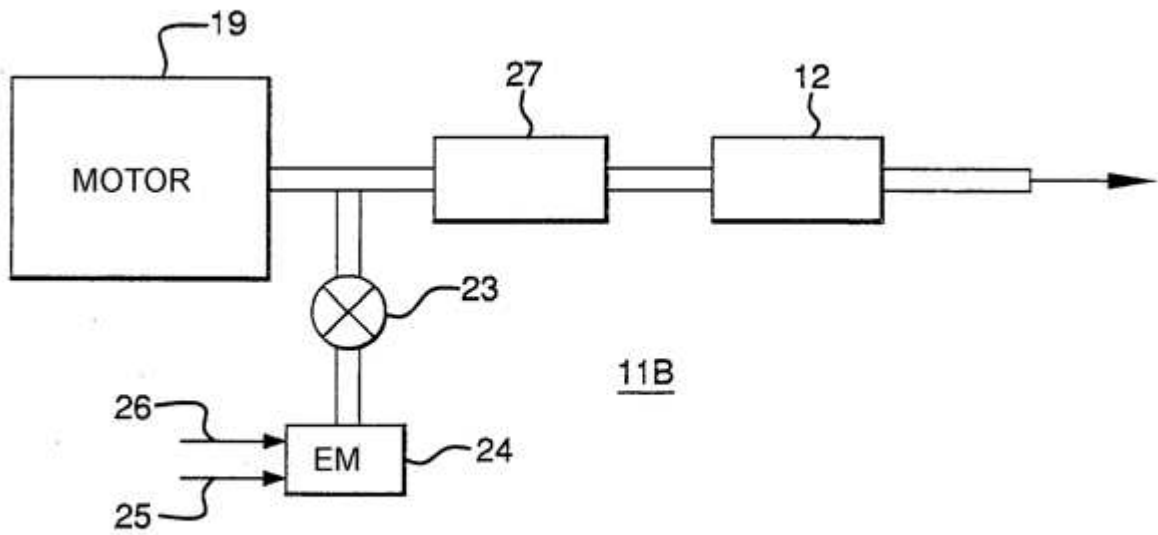


FIG. 10B

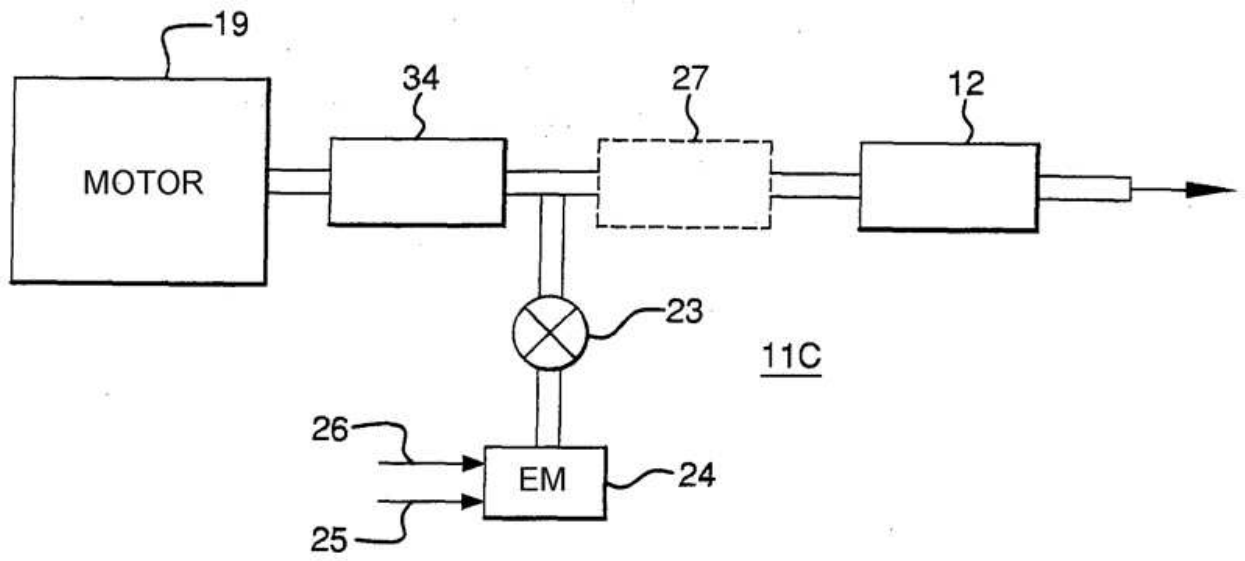


FIG. 10C

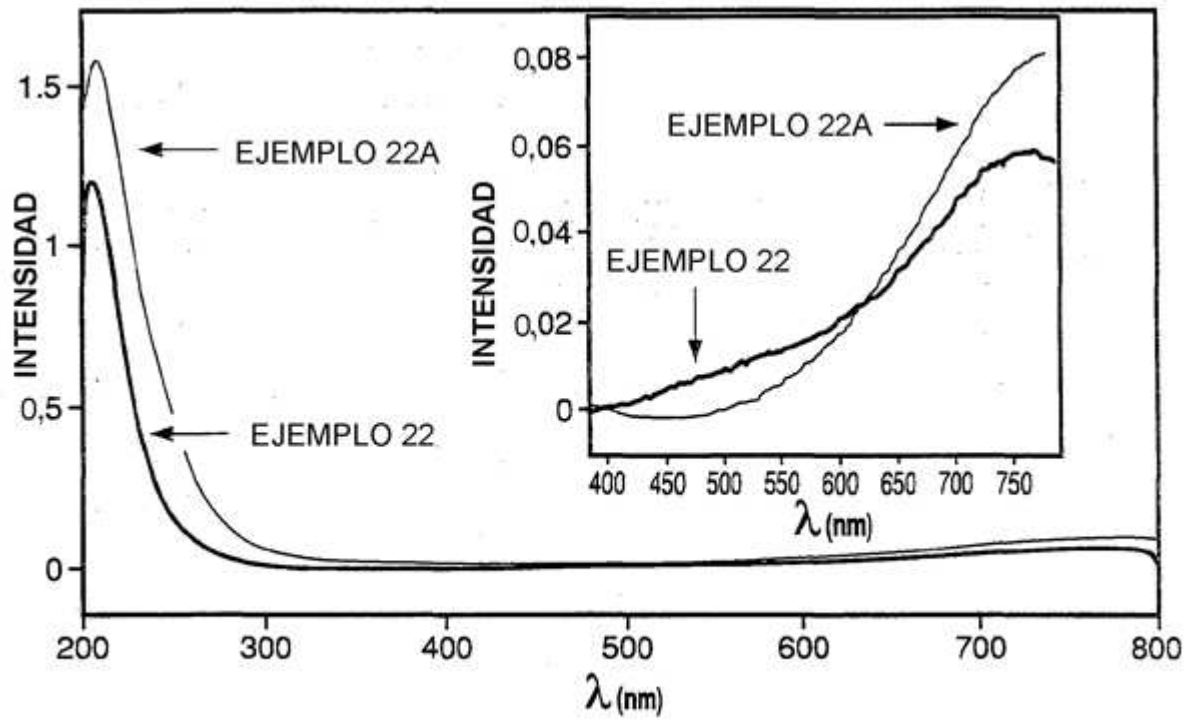


FIG. 11

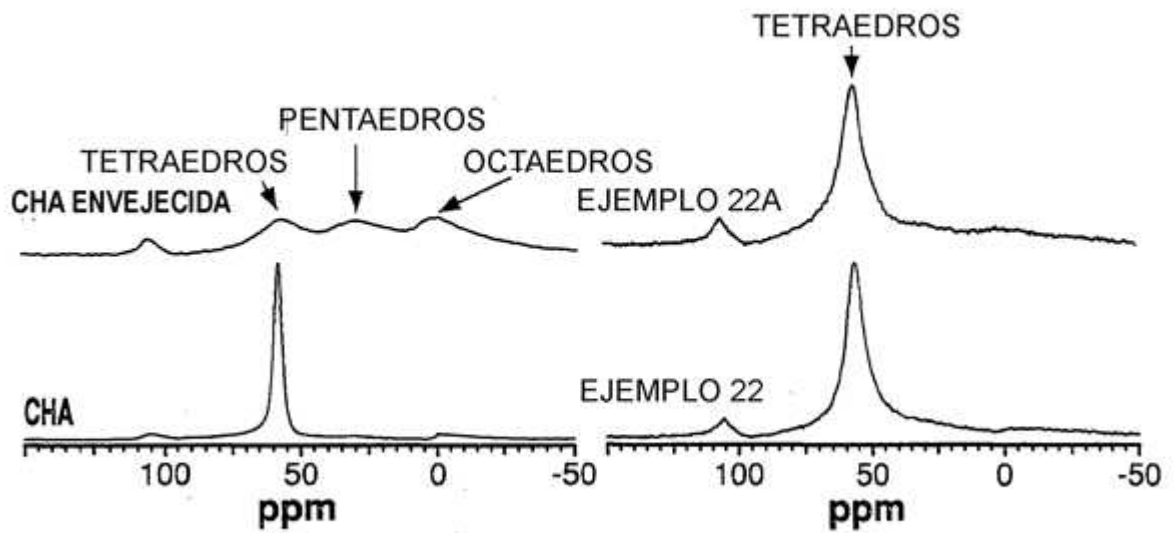


FIG. 12