

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 940**

51 Int. Cl.:

F01N 3/20 (2006.01)

F01N 3/28 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 29/40 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 29/72 (2006.01)

B01J 29/76 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.11.2009 PCT/US2009/063035**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2010 WO10062730**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2009 E 09829666 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2352912**

54 Título: **Sistemas integrados de catalizador SCR y AMOx**

30 Prioridad:

03.11.2008 US 263871

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

16.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CAUDLE, MATTHEW, TYLER;
DIETERLE, MARTIN y
BUZBY, E., SCOTT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 689 940 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

Sistemas integrados de catalizador SCR y AMOx

Campo técnico

5 La invención se refiere a un sistema de catalizador, a un método para su fabricación, y a un método para tratar emisiones en una corriente de escape.

Antecedentes

10 El escape del motor diésel es una mezcla heterogénea que contiene emisiones de partículas tales como hollín y emisiones gaseosas tales como monóxido de carbono, hidrocarburos no quemados o parcialmente quemados y óxidos de nitrógeno (denominados colectivamente NO_x). Las composiciones de catalizador, a menudo dispuestas en uno o más sustratos monolíticos, se colocan en los sistemas de escape del motor para convertir algunos o todos estos componentes de escape en compuestos inocuos.

15 La reducción catalítica selectiva (SCR) de amoníaco es una tecnología de eliminación de NO_x que se utilizará para cumplir objetivos estrictos de emisión de NO_x en motores diésel y de combustión pobre. En el proceso de SCR de amoníaco, NO_x (que normalmente consta de NO + NO₂) reacciona con amoníaco (o un precursor de amoníaco como la urea) para formar dinitrógeno (N₂) sobre un catalizador compuesto típicamente de metales básicos. Esta tecnología es capaz de conversiones de NO_x superiores al 90% en comparación con un ciclo típico de conducción de diésel, y por lo tanto representa uno de las mejores metodologías para lograr objetivos agresivos de reducción de NO_x.

20 Un rasgo característico de algunos materiales de catalizador de SCR de amoníaco es la propensión a retener cantidades considerables de amoníaco en sitios ácidos de Lewis y Brønsted en la superficie del catalizador durante porciones de baja temperatura de un ciclo de conducción típico. Un aumento posterior en la temperatura de escape puede hacer que el amoníaco se desorba de la superficie del catalizador SCR de amoníaco y salga del tubo de escape del vehículo. La sobredosis de amoníaco para aumentar la rata de conversión de NO_x es otro escenario potencial en donde el amoníaco puede salir del catalizador de SCR de amoníaco.

25 El desprendimiento de amoníaco del catalizador de SCR de amoníaco presenta una serie de problemas. El umbral de olor para NH₃ es de 20 ppm en el aire. La irritación de los ojos y la garganta se nota por encima de 100 ppm, la irritación de la piel se produce por encima de 400 ppm, y la IDLH es de 500 ppm en el aire. El NH₃ es cáustico, especialmente en su forma acuosa, y la condensación de NH₃ y el agua en las regiones más frías de la línea de escape corriente abajo de los catalizadores de escape dará una mezcla corrosiva.

30 El documento WO 2007/137675 A1 divulga un catalizador para disminuir los gases contaminantes que contienen nitrógeno, conteniendo el catalizador un cuerpo de panel y un recubrimiento compuesto por dos capas superpuestas catalíticamente activas, en donde la capa inferior aplicada directamente al sustrato contiene un catalizador de oxidación y la capa superior aplicada a la misma contiene un material de almacenamiento de amoníaco.

35 El documento EP 1 961 933 A1 divulga un filtro para eliminar NO_x, estando recubierto dicho cuerpo de filtro con un recubrimiento de oxidación aplicado en toda la longitud del cuerpo del filtro y con un recubrimiento adicional aplicado al recubrimiento de oxidación, siendo dicho recubrimiento activo en la reacción SCR y comprende zeolitas Cu y/o Fe-BEA o FAU.

El documento WO 2008/106523 A2 describe un catalizador para tratar emisiones producidas en la corriente de gas de escape de un vehículo diésel que comprende una zeolita Cu-CHA, estando el catalizador que comprende Cu-CHA en una única capa con Pt sobre alúmina.

40 El documento WO 2008/118434 describe una composición de SCR que comprende CHA intercambiada con Cu y la EP 1 992 409 A1 describe un sustrato de catalizador recubierto en toda su longitud con una capa de imprimación con Pt soportado sobre óxido de aluminio y recubierto adicionalmente en toda su longitud con una capa de sobrerrecubrimiento que contiene zeolitas intercambiadas con hierro o cobre.

45 El documento US 2006/039843 A1 describe un artículo de catalizador integrado eficiente para la conversión de NO_x y destrucción del exceso de amoníaco que comprende un primer sustrato, una composición de catalizador de destrucción de NH₃ dispuesta sobre el sustrato desde el extremo de salida hacia el extremo de entrada a una longitud menor que la longitud axial del sustrato desde una zona de salida, y una primera composición de catalizador SCR.

50 Por lo tanto, es deseable eliminar el amoníaco antes de que pueda pasar al tubo de escape. Para este fin se emplea un catalizador de oxidación selectiva de amoníaco (AMOx), con el objetivo de convertir el exceso de amoníaco en N₂. Sería deseable proporcionar un catalizador para la oxidación selectiva de amoníaco que sea capaz de convertir el amoníaco en un amplio intervalo de temperaturas donde se produce el desprendimiento de amoníaco en el ciclo de conducción del vehículo, y puede producir subproductos mínimos de óxido de nitrógeno. El catalizador AMOx también debería producir N₂O mínimo, que es un potente gas de efecto invernadero.

Resumen

Los aspectos de la invención incluyen sistemas de catalizador para tratar una corriente de gas de escape, y métodos para preparar catalizadores para el tratamiento de tal gas. Como se usa en el presente documento, el término "sistema de catalizador" incluirá dos o más funciones catalíticas químicas en un sustrato o en más de un sustrato separado.

5 De acuerdo con la invención, un sistema de catalizador para tratar una corriente de gas de escape que contiene NO_x comprende un sustrato de catalizador monolítico; una capa de imprimación de recubrimiento inferior dispuesta como recubrimiento sobre un extremo del sustrato monolítico, y que contiene una composición de material A efectiva para catalizar la oxidación de NH_3 ; y una capa de imprimación de recubrimiento superior dispuesta como recubrimiento sobre una longitud del sustrato monolítico suficiente para recubrir al menos una parte de la capa de imprimación de recubrimiento inferior, y que contiene una composición de material B efectiva para catalizar la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO_x en donde la composición de material B contiene tamiz molecular de aluminosilicato que tiene un tipo de estructura cristalina CHA,

en donde el tamiz molecular contiene Cu,

en donde el sistema catalizador comprende una zona corriente arriba y una zona corriente abajo,

15 en donde la zona corriente arriba comprende la capa de imprimación de recubrimiento superior dispuesta sobre el sustrato y la zona corriente abajo comprende la capa de imprimación de recubrimiento inferior dispuesta sobre el sustrato y la capa de imprimación de recubrimiento superior dispuesta sobre al menos una parte de la capa de imprimación de recubrimiento inferior.

20 El sustrato es un único sustrato monolítico. El sustrato monolítico puede ser un sustrato de panal de flujo continuo que comprende una pluralidad de pasajes de flujo de gas finos, sustancialmente paralelos que se extienden a lo largo del eje longitudinal del sustrato.

Preferiblemente, la capa de imprimación de recubrimiento inferior cubre en el intervalo de aproximadamente 5% y 100% de la longitud total del sustrato, y la capa de imprimación de recubrimiento superior cubre en el intervalo de aproximadamente 5% y 100% de la longitud total del sustrato. La capa de imprimación de recubrimiento inferior también contiene preferiblemente una composición de material más efectiva para catalizar SCR de NO_x .

25 Se prefiere que la composición de material A sea efectiva para eliminar amoníaco con conversión de NH_3 superior a aproximadamente 10% a una temperatura superior a aproximadamente 225°C y velocidad espacial horaria del gas por debajo de aproximadamente 300000/h a través del sustrato monolítico.

30 Se prefiere que la composición de material A comprenda un componente de metal precioso dispersado sobre partículas de soporte. Las partículas de soporte pueden comprender un óxido metálico refractario que contiene alúmina, sílice, zirconia, titania, ceria, y mezclas físicas o combinaciones químicas de los mismos, que incluyen combinaciones dopadas atómicamente. Preferiblemente, el componente de metal precioso contiene rutenio, rodio, iridio, paladio, platino, plata u oro y mezclas físicas o combinaciones químicas de los mismos, que incluyen combinaciones dopadas atómicamente. Preferiblemente, el componente de metal precioso comprende platino. Más preferiblemente, el componente de metal precioso comprende platino y las partículas de soporte comprenden óxido de metal refractario que contiene alúmina, sílice, zirconia, titania, ceria o mezclas de los mismos.

35 Se prefiere que la composición B sea efectiva para eliminar simultáneamente NO y NH_3 , con conversión de NO mayor que aproximadamente 50% y selectividad a N_2 mayor que aproximadamente 50% a una temperatura mayor que aproximadamente 300°C y velocidad espacial horaria de gas por debajo de aproximadamente 300000/hora a través del sustrato monolítico.

40 Se prefiere que la composición de material B sea efectiva para eliminar amoníaco con conversión de NH_3 de al menos 10% y selectividad a N_2 de al menos 50% a una temperatura mayor que aproximadamente 350°C y velocidad espacial horaria de gas por debajo de aproximadamente 300000/hr a través del sustrato monolítico y una relación molar NO/ NH_3 inferior a aproximadamente 0.10.

45 La composición de material B contiene un tamiz molecular de aluminosilicato que tiene un tipo de estructura cristalina de CHA. Preferiblemente, la composición de material B contiene un tamiz molecular de silicoaluminofosfato que tiene un tipo de estructura cristalina de CHA.

El tamiz molecular de acuerdo con la invención contiene Cu distribuido sobre o dentro del tamiz molecular, estando el Cu preferiblemente presente en una cantidad entre 0.1% y 10% en peso del tamiz molecular. El tamiz molecular puede contener mezclas o combinaciones de Cu y Fe.

50 La presente invención se refiere además a un método para preparar un sistema de catalizador para el tratamiento de una corriente de escape que contiene NO_x , comprendiendo el método: recubrir un extremo de un sustrato monolítico a lo largo de al menos 5% de la longitud del sustrato con capa de imprimación de recubrimiento inferior que contiene una composición de material A efectiva para catalizar la oxidación de NH_3 ; secar y calcinar el sustrato recubierto para fijar la capa de imprimación de recubrimiento inferior sobre el sustrato; volver a recubrir el sustrato a lo largo de al menos 50% de la longitud del sustrato con una capa de imprimación de recubrimiento superior que contiene una

composición de material B efectiva para catalizar la reducción catalítica selectiva de NO_x , para formar una zona longitudinal superior que comprende una composición de SCR y una segunda zona longitudinal que comprende una composición SCR que recubre al menos parte de la capa de recubrimiento de imprimación inferior que contiene una composición de oxidación de NH_3 , siendo la composición de SCR diferente desde el punto de vista de la composición de la capa de imprimación; y secar y calcinar el sustrato recubierto para fijar la composición SCR sobre el sustrato en la zona corriente arriba y sobre la capa de recubrimiento de imprimación inferior en la zona corriente abajo donde la composición de material B contiene un tamiz molecular de aluminosilicato que tiene un tipo de estructura cristalina CHA, y el tamiz contiene Cu. Preferiblemente, el método comprende recubrir toda la longitud del sustrato con múltiples capas de una composición SCR.

La presente invención se refiere además a un método para tratar emisiones producidas en una corriente de gas de escape de un motor de combustión pobre, comprendiendo el método: inyectar amoníaco o un precursor de amoníaco en una corriente de gas de escape que contiene uno o más de NO_x , CO o hidrocarburos; hacer pasar la corriente de gas de escape a través del sistema catalizador de la invención como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en donde la composición de material B está en una zona corriente arriba del sistema y la composición de material A está en una zona corriente abajo.

Se prefiere que el precursor de amoníaco o amoníaco que no ha reaccionado en la zona corriente arriba se oxide selectivamente a N_2 en la zona corriente abajo del sistema de catalizador. Preferiblemente, la zona corriente abajo cubre en el rango de aproximadamente 5% y 100% de la longitud total del sustrato. Se prefiere que el sustrato monolítico sea un sustrato de panal de flujo continuo que comprende una pluralidad de pasajes de flujo de gas finos, sustancialmente paralelos que se extienden a lo largo del eje longitudinal del sustrato.

Se prefiere que la zona corriente abajo del sistema de catalizador sea efectiva para eliminar el amoníaco con conversiones de NH_3 de al menos un 10% y selectividades de N_2 de al menos un 50% a temperaturas superiores a aproximadamente 225°C. Preferiblemente, la composición de SCR en la zona corriente arriba es efectiva para eliminar amoníaco con conversión de NH_3 de al menos 10% y selectividad a N_2 de al menos 50% a una temperatura mayor que aproximadamente 350°C y velocidad espacial horaria de gas por debajo de aproximadamente 300000/hora a través del sustrato monolítico y una relación molar NO/NH_3 inferior a aproximadamente 0.10.

Breve descripción de los dibujos

Los siguientes dibujos ilustran realizaciones de la invención. Debe entenderse que las figuras no pretenden a ser a escala y que ciertas características tales como canales monolíticos pueden aumentarse de tamaño para mostrar características de acuerdo con las realizaciones de la invención.

La figura 1A muestra un esquema de un monolito de catalizador y la geometría de imprimación en un canal de monolito individual después del recubrimiento con un recubrimiento inferior;

La figura 1B muestra un esquema de un monolito de catalizador y la geometría de imprimación en un canal de monolito individual después de recubrir todo el sustrato de la figura 1A con un recubrimiento superior.

La figura 2 es una vista esquemática que ilustra la conversión de NH_3 a N_2 en un sistema de catalizador de acuerdo con una o más realizaciones;

La figura 3 es un esquema de un sistema de tratamiento de emisiones de motor, de acuerdo con una realización de la presente invención;

La figura 4A muestra una imagen SEM del catalizador H uniforme, que consiste en una mezcla física de 0.58% en peso de Pt soportado sobre γ -alúmina, y zeolita de chabazita intercambiada con cobre (II);

La figura 4B muestra una imagen SEM del catalizador B estratificado, que consiste en una capa de imprimación de recubrimiento inferior que tiene 0.58% en peso de Pt soportado sobre γ -alúmina, y una capa de recubrimiento superior que tiene zeolita de chabazita intercambiada con cobre (II);

La figura 5A muestra la selectividad a N_2 para la oxidación de amoníaco para los catalizadores B-F como una función de la carga de imprimación superior;

La figura 5B muestra la temperatura de neutralización T_{50} de NH_3 para la oxidación de amoníaco para los catalizadores B-F en función de la carga de imprimación superior;

La figura 6A muestra la selectividad a N_2 para la oxidación de amoníaco para los catalizadores J-M como una función de la carga de imprimación superior;

La figura 6B muestra la temperatura de neutralización T_{50} de NH_3 para la oxidación de amoníaco para los catalizadores J-M como una función de la carga de imprimación superior;

La figura 7 muestra la selectividad a N_2 para la oxidación de amoníaco para catalizadores estratificados C y L, y para catalizadores uniformes H y N;

La figura 8 muestra el porcentaje de conversión de NO_x y NH₃ para la reacción SCR en función de la temperatura para los catalizadores comparativos Y y Z;

La figura 9 muestra la conversión porcentual de amoníaco para la oxidación de amoníaco en función de la temperatura para los catalizadores catalíticos en capas F-I;

- 5 La figura 10 muestra la conversión de NH₃ (líneas continuas) y la selectividad a N₂ (líneas discontinuas) para la oxidación de amoníaco catalizada por el catalizador integrado SCR + AMOx P (símbolos abiertos) y un catalizador comparativo SCR solo Q (símbolos cerrados);

- 10 La figura 11 muestra la conversión de NO_x (líneas continuas) y la conversión de NH₃ (líneas discontinuas) para la reacción SCR catalizada por el catalizador integrado SCR + AMOx P (símbolos abiertos) y un catalizador comparativo SCR solo Q (símbolos cerrados) en condiciones de entrada NH₃/NO = 1; y

La figura 12 muestra la conversión de NO_x (líneas continuas) y la conversión de NH₃ (líneas discontinuas) para la reacción SCR catalizada por el catalizador integrado SCR + AMOx P (símbolos abiertos) y un catalizador comparativo SCR solo Q (símbolos cerrados) en condiciones de entrada NH₃/NO >1.

Descripción detallada

- 15 Como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a "un catalizador" incluye una mezcla de dos o más catalizadores y similares. Como se usa en el presente documento, el término "reducir" significa disminuir en cantidad y "reducción" significa una disminución en la cantidad, causada por cualquier medio. Cuando aparecen aquí, los términos "corriente de escape" y "corriente de escape del motor" se refieren al efluente de salida del motor, así como al efluente corriente abajo de uno o más de otros componentes del sistema de catalizador que incluyen, pero no se limitan a un catalizador de oxidación diésel y/o filtro de hollín.

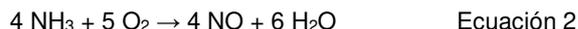
- 25 La invención se refiere a un sistema catalizador como se define en la reivindicación 1. Tal como se usa en el presente documento y como se describe en Heck, Ronald and Robert Farrauto, Catalytic Air Pollution Control, Nueva York: Wiley-Interscience, 2002, pp. 18-19, una capa de imprimación consiste en una capa de material composicionalmente distinta dispuesta sobre la superficie del sustrato monolítico o una imprimación subyacente. Un catalizador puede contener una o más capas de imprimación, y cada capa de imprimación puede tener funciones catalíticas químicas únicas.

- 30 De acuerdo con la invención, se proporcionan catalizadores bifuncionales. En particular, se proporciona un catalizador bifuncional que comprende un sistema de catalizador modular con composiciones separadas físicamente para la función SCR y la función de oxidación de NH₃. Tales sistemas catalizadores modulares permiten una mayor flexibilidad para sintonizar independientemente la cinética de las dos funciones. Al hacer esto, la estructura física del catalizador puede usarse para controlar la secuencia de eventos catalíticos químicos, para aumentar la conversión de NO_x y NH₃, y para aumentar la selectividad a N₂. Las composiciones de catalizador para la función de SCR y la función de oxidación de NH₃ pueden residir en capas discretas de imprimación sobre el sustrato o, alternativamente, las composiciones para las funciones de oxidación de SCR y NH₃ pueden residir en zonas longitudinales discretas en el sustrato.

El término "función SCR" se usará aquí para referirse a un proceso químico descrito por la Ecuación 1 estequiométrica.



- 40 De manera más general, se referirá a cualquier proceso químico en donde NO_x y NH₃ se combinen para producir preferiblemente N₂. El término "composición de SCR" se refiere a una composición de material efectiva para catalizar la función de SCR. El término "función de oxidación de NH₃" se usará aquí para referirse a un proceso químico descrito por la Ecuación 2.



- 45 De manera más general, se referirá a un proceso en el cual NH₃ reacciona con oxígeno para producir NO, NO₂, N₂O o preferiblemente N₂. El término "composición de oxidación de NH₃" se refiere a una composición de material efectiva para catalizar la función de oxidación de NH₃. Se prefiere que el catalizador tenga una zona corriente arriba que incluya una capa de imprimación de recubrimiento superior que contenga una composición efectiva para la reducción catalítica selectiva de NO_x; y una zona situada corriente abajo que incluye una capa de imprimación de recubrimiento inferior que contiene una composición efectiva para la oxidación de amoníaco, y una capa de imprimación de recubrimiento superior independiente efectiva para la reducción catalítica selectiva de NO_x, que cubre al menos una parte de la capa de recubrimiento inferior.

El sustrato

De acuerdo con la invención, el sustrato para el catalizador puede ser cualquiera de los materiales típicamente utilizados para preparar catalizadores de automóviles y típicamente comprenderá una estructura de panal de abeja de metal o cerámica. Se puede emplear cualquier sustrato adecuado, tal como un sustrato de flujo monolítico y que tenga una pluralidad de pasajes de flujo de gas finos y paralelos que se extienden desde una cara de entrada a una de salida del sustrato, de modo que los pasajes estén abiertos al flujo de fluido. Los pasajes, que son esencialmente caminos rectos desde su entrada de fluido a su salida de fluido, están definidos por estrías sobre las que el material catalítico está recubierto como una "imprimación" de modo que los gases que fluyen a través de los pasajes entran en contacto con el material catalítico. Los pasajes de flujo del sustrato monolítico son canales de paredes delgadas que pueden tener cualquier forma de sección transversal adecuada, tales como trapezoidal, rectangular, cuadrada, sinusoidal, hexagonal, ovalada, circular, etc. Dichas estructuras pueden contener desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 1200 o más aberturas de entrada de gas (es decir, "celdas") por pulgada cuadrada de sección transversal (cpsi) (9.3 a 186 celdas/cm²). Un sustrato de flujo continuo representativo comercialmente disponible es el material de cordierita Corning 400/6, que está construido a partir de cordierita y tiene 400 cpsi (62 celdas/cm²) y un espesor de pared de 6 mil (0.15 mm). Sin embargo, se entenderá que la invención no está limitada a un tipo de sustrato, material o geometría particular.

Los sustratos cerámicos pueden estar hechos de cualquier material refractario adecuado, por ejemplo, cordierita, cordierita-a alúmina, nitruro de silicio, mullita de zirconio, espodumeno, alúmina-sílica magnesia, silicato de zirconio, silimanita, silicatos de magnesio, zirconio, petalita, α -alúmina, aluminosilicatos y similares.

Los sustratos útiles para los catalizadores según la presente invención también pueden ser de naturaleza metálica y estar compuestos por uno o más metales o aleaciones de metales. Ejemplos de soportes metálicos incluyen metales y aleaciones de metales resistentes al calor tales como titanio y acero inoxidable, así como otras aleaciones en las que el hierro es un componente sustancial o principal. Tales aleaciones pueden contener uno o más de níquel, cromo y/o aluminio, y la cantidad total de estos metales puede comprender al menos 15% en peso de la aleación, por ejemplo, 10-25% en peso de cromo, 3-8% en peso de aluminio y hasta 20% en peso de níquel. Las aleaciones también pueden contener cantidades pequeñas o en trazas de uno o más de otros metales tales como manganeso, cobre, vanadio, titanio y similares. Los sustratos metálicos se pueden emplear en diversas formas tales como lámina corrugada o forma monolítica. Emitec fabrica un sustrato metálico representativo comercialmente disponible. Sin embargo, se entenderá que la invención no está limitada a un tipo de sustrato, material o geometría particular. La superficie de los sustratos metálicos se puede oxidar a altas temperaturas, por ejemplo, 1000° y más, para formar una capa de óxido sobre la superficie del sustrato, mejorando la resistencia a la corrosión de la aleación. Dicha oxidación inducida a alta temperatura también puede mejorar la adherencia del soporte de óxido metálico refractario y los componentes metálicos que promueven catalíticamente al sustrato.

Composición SCR

De acuerdo con la invención, se utiliza un componente efectivo para catalizar la función SCR (referido aquí como un "componente SCR") en una imprimación como parte de una composición de catalizador de reducción de NO_x. Preferiblemente, el componente SCR es parte de una composición que incluye otros componentes en una imprimación. Sin embargo, preferiblemente la composición de catalizador de eliminación de NO_x puede incluir solo el componente de SCR.

Preferiblemente, la invención utiliza un componente SCR que consiste en un tamiz molecular de aluminosilicato que tiene un tipo estructura cristalina CHA sobre la cual se ha depositado Cu en sitios extraestructurados en la superficie externa o dentro de los canales, cavidades o jaulas de los tamices moleculares. El Cu puede estar en una de varias formas, que incluyen, pero no se limitan a, átomos o agrupaciones de metales de valencia cero, cationes aislados, oxicationes mononucleares o polinucleares, o como óxidos metálicos extendidos. El tamiz molecular puede contener mezclas o combinaciones de Cu y Fe.

Preferiblemente, el componente SCR contiene en el intervalo de aproximadamente 0.10% y aproximadamente 10% en peso de Cu localizado en sitios extraestructurados en la superficie externa o dentro de los canales, cavidades o jaulas del tamiz molecular. Preferiblemente, el metal extraestructura está presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0.2% y aproximadamente 5% en peso.

Se prefiere que el tamiz molecular de aluminosilicato de CHA tenga una relación molar sílice/alúmina (definida como SiO₂/Al₂O₃ y abreviada como SAR) de al menos aproximadamente 5, preferiblemente al menos aproximadamente 20, con intervalos útiles de aproximadamente 10 a 200.

Preferiblemente, el componente de SCR incluye un tamiz molecular de aluminosilicato de CHA que tiene un SAR superior a aproximadamente 15, y un contenido de cobre que excede aproximadamente el 0.2% en peso. Más preferiblemente, el SAR es al menos aproximadamente 10, y el contenido de cobre desde aproximadamente el 0.2% en peso hasta aproximadamente el 5% en peso. Las zeolitas que tienen la estructura CHA incluyen, pero no están limitadas a, chabazita natural, SSZ-13, LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, ZK-14 y ZYT-6. Otras zeolitas adecuadas también se describen en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 12/038,423, titulada "Copper CHA Zeolite Catalysts", publicada como Publicación Internacional PCT No. WO 2008/106519.

Preferiblemente, se proporcionan composiciones de SCR que incluyen tamices moleculares no zeolíticos. Como se usa en el presente documento, la terminología "tamiz molecular no zeolítico" se refiere a estructuras tetraédricas que comparten esquinas donde al menos una parte de los sitios tetraédricos están ocupados por un elemento distinto de silicio o aluminio. Ejemplos no limitantes de tales tamices moleculares incluyen aluminofosfatos y aluminofosfatos metálicos, en donde el metal podría incluir silicio, cobre, zinc u otros metales adecuados. Estos pueden incluir un tamiz molecular no zeolítico que tiene un tipo de estructura cristalina seleccionado de CHA, FAU, MFI, MOR y BEA.

Se pueden utilizar composiciones no zeolíticas en el componente de SCR de acuerdo con la presente invención. Ejemplos específicos no limitantes incluyen silicoaluminofosfatos SAPO-34, SAPO-37, SAPO-44. La síntesis de la forma sintética de SAPO-34 se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 7,264,789. Un método para fabricar otro tamiz molecular no zeolítico sintético que tiene estructura de chabazita, SAPO-44, se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 6,162,415.

Las composiciones de SCR que consisten en vanadio soportado sobre un óxido metálico refractario tal como alúmina, sílica, zirconia, titania, ceria y combinaciones de las mismas son también bien conocidas y ampliamente utilizadas comercialmente en aplicaciones móviles. Composiciones típicas se describen en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 4,010,238 y 4,085,193. Las composiciones usadas comercialmente, especialmente en aplicaciones móviles, comprenden TiO_2 en donde WO_3 y V_2O_5 se han dispersado en concentraciones que varían de 5 a 20% en peso y 0.5 a 6% en peso, respectivamente. Estos catalizadores pueden contener otros materiales inorgánicos tales como SiO_2 y ZrO_2 que actúan como aglutinantes y promotores.

Composición de oxidación de NH_3

De acuerdo con la invención, se utiliza una composición efectiva para catalizar la función de oxidación de NH_3 (denominada aquí "componente de oxidación de NH_3 ") en un catalizador de reducción de NO_x . El amoníaco contenido en una corriente de gas de escape se hace reaccionar con oxígeno sobre el componente de oxidación de NH_3 para formar N_2 sobre un catalizador de acuerdo con la ecuación 1.

Se prefiere que el componente de oxidación de NH_3 sea un componente de metal precioso soportado que sea efectivo para eliminar el amoníaco de la corriente de gases de escape. Preferiblemente, el componente de metal precioso incluye rutenio, rodio, iridio, paladio, platino, plata u oro. Más preferiblemente, el componente de metal precioso incluye mezclas físicas y combinaciones químicas y dopadas atómicamente de rutenio, rodio, iridio, paladio, platino, plata y oro. Más preferiblemente, el componente de metal precioso incluye platino. Incluso más preferiblemente, el platino está presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0.008% a aproximadamente 2% en peso (metal), con base en la carga de soporte de Pt.

Se prefiere adicionalmente que el componente de metal precioso se deposite sobre un soporte de óxido de metal refractario de alta área superficial. Ejemplos de óxidos metálicos refractarios de alta área superficial adecuados incluyen, pero sin limitación, alúmina, sílice, titania, ceria y zirconia, así como mezclas físicas, combinaciones químicas y/o combinaciones dopadas atómicamente de los mismos. En realizaciones específicas, el óxido metálico refractario puede contener un óxido mixto tal como sílice-alúmina, aluminosilicatos amorfos o cristalinos, alúmina-zirconia, alúmina-lantana, alúmina-croma, alúmina-baria, alúmina-ceria y similares. Un ejemplo de óxido metálico refractario comprende γ -alúmina de gran área superficial que tiene un área superficial específica de aproximadamente 50 a aproximadamente 300 m^2/g .

Como se menciona aquí de otra manera, el componente de oxidación de NH_3 puede incluir un tamiz molecular zeolítico o no zeolítico, que puede tener cualquiera de las estructuras estructurales listadas en la *Database of Zeolite Structures* of Zeolite publicada por la International Zeolite Association (IZA). Las estructuras marco incluyen, pero no se limitan a, los tipos CHA, FAU, BEA, MFI y MOR. Preferiblemente, un componente de tamiz molecular puede mezclarse físicamente con un componente de platino soportado en óxido. En una realización alternativa, el platino puede distribuirse en la superficie externa o en los canales, cavidades o jaulas del tamiz molecular.

La composición de oxidación de NH_3 puede contener un componente activo para la función de SCR de amoníaco. El componente SCR puede consistir en cualquiera de los componentes SCR descritos en la sección anterior. Preferiblemente, el componente de oxidación de NH_3 consiste en una mezcla física de un componente de platino soportado en óxido y un componente de SCR. En una alternativa, el platino puede distribuirse en la superficie externa o en los canales, cavidades o jaulas del componente SCR.

Capas de imprimación

De acuerdo con la presente invención, el componente de SCR y el componente de oxidación de NH_3 se pueden aplicar en capas de imprimación, que se disponen como recubrimiento y adheridas al sustrato.

Por ejemplo, se puede formar una capa de recubrimiento de una composición que contiene un componente de oxidación de NH_3 preparando una mezcla o una solución de un precursor de platino en un disolvente adecuado, por ejemplo agua. Generalmente, desde el punto de vista de los aspectos económicos y medioambientales, se prefieren soluciones acuosas de compuestos solubles o complejos del platino. Típicamente, el precursor de platino se utiliza en forma de un compuesto o complejo para lograr la dispersión del precursor de platino sobre el soporte. Para los fines

de la presente invención, el término "precursor de platino" significa cualquier compuesto, complejo o similar que, tras la calcinación o fase inicial de uso del mismo, se descompone o de otra forma se convierte en una forma catalíticamente activa. Los complejos o compuestos de platino adecuados incluyen, pero sin limitación, cloruros de platino (por ejemplo, sales de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$), hidróxidos de platino (por ejemplo, sales de $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$), platino amina (por ejemplo, sales de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{4+}$, hidratos de platino (por ejemplo, sales de $[\text{Pt}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$), bis(acetilacetatos de platino) y compuestos mixtos o complejos (por ejemplo, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2]$). Una fuente representativa de platino comercialmente disponible es el hexacloroplatinato de amonio al 99% de Strem Chemicals, Inc., que puede contener rastros de otros metales preciosos. Sin embargo, se entenderá que esta invención no está restringida a precursores de platino de un tipo, composición o pureza particular, se añade una mezcla o solución del precursor de platino al soporte por uno de varios medios químicos, que incluyen la impregnación de una solución del precursor de platino sobre el soporte, que puede ser seguido por una etapa de fijación que incorpora un componente ácido (por ejemplo, ácido acético) o un componente básico (por ejemplo, un hidróxido de amonio). Este sólido húmedo puede reducirse químicamente o calcinarse o usarse como tal. Alternativamente, el soporte puede suspenderse en un vehículo adecuado (por ejemplo, agua) y hacerse reaccionar con el precursor de platino en solución. Este último método es más típico cuando el soporte es una zeolita, y se desea fijar el precursor de platino a sitios de intercambio de iones en el marco de zeolita. Las etapas de procesamiento adicionales pueden incluir la fijación mediante un componente ácido (por ejemplo, ácido acético) o un componente básico (por ejemplo, hidróxido de amonio), reducción química o calcinación.

Cuando se utilizan capas de imprimación de una composición de SCR, las capas contienen un tamiz molecular de aluminosilicato sobre el que se ha distribuido Cu. El tamiz molecular, tiene las estructuras cristalinas CHA. Un método adecuado para distribuir el metal en el tamiz molecular es primero preparar una mezcla o una solución del precursor metálico en un disolvente adecuado, por ejemplo, agua. Generalmente, desde el punto de vista de aspectos económicos y medioambientales, se prefieren soluciones acuosas de compuestos solubles o complejos del metal. Para los fines de la presente invención, el término "precursor metálico" significa cualquier compuesto, complejo o similar que, se puede dispersar en el soporte de zeolita para dar un componente de metal catalíticamente activo. Para el ejemplo de cobre metálico del Grupo IB, los complejos o compuestos adecuados incluyen, pero no se limitan a sulfato de cobre anhidro e hidratado, nitrato de cobre, acetato de cobre, acetilacetato de cobre, óxido de cobre, hidróxido de cobre y sales de cobre amina (por ejemplo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$). Una fuente representativa de cobre comercialmente disponible es 97% de acetato de cobre de Strem Chemicals, Inc., que puede contener trazas de otros metales, particularmente hierro y níquel. Sin embargo, se entenderá que esta invención no es restringida a precursores metálicos de un tipo, composición o pureza particular. El tamiz molecular puede agregarse a la solución del componente metálico para formar una suspensión. Esta suspensión puede reaccionar para que el componente de cobre se distribuya en el tamiz molecular. Esto puede hacer que el cobre se distribuya en los canales de poro y en la superficie externa del tamiz molecular. El cobre se puede distribuir como iones de cobre (II), iones de cobre (I) o como óxido de cobre. Si el cobre se distribuye en el tamiz molecular, los sólidos pueden separarse de la fase líquida de la suspensión, lavarse y secarse. El tamiz molecular resultante que contiene cobre también puede calcinarse para fijar el cobre.

Preferiblemente, para aplicar una capa de imprimación según la invención, las partículas finamente divididas de un catalizador, que consisten en el componente SCR, el componente de oxidación de NH_3 o una mezcla de los mismos, se suspenden en un vehículo apropiado, por ejemplo, agua, para formar una suspensión. Se pueden añadir otros promotores y/o estabilizadores y/o tensioactivos a la suspensión como mezclas o soluciones en agua o un vehículo miscible en agua. En una o más realizaciones, la suspensión se tritura para dar como resultado sustancialmente que todos los sólidos tengan tamaños de partícula de menos de aproximadamente 10 micrómetros, es decir, en el intervalo de aproximadamente 0.1-8 micrómetros, en un diámetro promedio. La trituración se puede realizar en un molino de bolas, un molino Eiger continuo u otro equipo similar. En una o más realizaciones, la suspensión o pasta tiene un pH de aproximadamente 2 a menos de aproximadamente 7. El pH de la suspensión puede ajustarse si es necesario mediante la adición de una cantidad adecuada de un ácido inorgánico o un ácido orgánico a la suspensión. El contenido de sólidos de la suspensión puede ser, por ejemplo, aproximadamente 20-60% en peso, y más particularmente aproximadamente 35-45% en peso. El sustrato puede luego sumergirse en la suspensión, o la suspensión de lo contrario puede depositarse como recubrimiento sobre el sustrato, de manera que se depositará sobre el sustrato una carga deseada de la capa de catalizador. Después de eso, el sustrato recubierto se seca a aproximadamente 100°C y se calcina calentando, por ejemplo, a 300-650°C durante aproximadamente 1 a aproximadamente 3 horas. El secado y la calcinación generalmente se realizan en el aire. Los procesos de recubrimiento, secado y calcinación pueden repetirse si es necesario para alcanzar la cantidad gravimétrica deseada final de la capa de recubrimiento de catalizador sobre el soporte. En algunos casos, la eliminación completa del líquido y de otros componentes volátiles puede no producirse hasta que el catalizador se ponga en uso y se someta a las altas temperaturas encontradas durante la operación.

Después de la calcinación, la carga de imprimación del catalizador puede determinarse a través del cálculo de la diferencia en los pesos del sustrato recubierto y no recubierto. Como será evidente para los expertos en la técnica, la carga de catalizador se puede modificar alterando el contenido de sólidos de la suspensión espesa de recubrimiento y la viscosidad de la suspensión. Alternativamente, pueden realizarse inmersiones repetidas del sustrato en la suspensión de recubrimiento, seguido de la eliminación del exceso de suspensión como se describe anteriormente.

Método de preparación de un catalizador

Como se muestra en la figura 1, un catalizador de acuerdo con la presente invención se puede preparar en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, mostrada en la figura 1A, un sustrato 100 de soporte, que, en realizaciones específicas, contiene canales 110 de dimensiones en el rango de aproximadamente 100 canales/pulgada² (15.50 canales/cm²) y 1000 canales/pulgada² (155.04 canales/cm²), se recubre con una capa 200 de imprimación de recubrimiento inferior, que tiene una composición efectiva para catalizar la eliminación de NH₃. Para facilitar la ilustración de la imprimación, solo se muestra un único canal 110. La capa de imprimación de recubrimiento inferior de capa 200 se aplica a un extremo del sustrato 100, se distribuye, se seca y se calcina como se describe en la sección anterior. El sustrato mostrado en la figura 1A tiene una zona de entrada o entrada 140 y una zona de salida o salida 130. Preferiblemente, el componente de oxidación de NH₃ en la capa 200 se aplica en el intervalo de aproximadamente 5% a aproximadamente 100% de la longitud del sustrato. Más preferiblemente, el componente de oxidación de NH₃ se aplica a entre 10 y 40% de la longitud del sustrato.

En la segunda etapa, se aplica una composición de SCR que contiene un componente de SCR como capa 300 de imprimación de recubrimiento superior, que se muestra como una capa de recubrimiento en toda la longitud del sustrato 100, como se muestra en la figura 1B. Para alcanzar la carga requerida especificada para el componente SCR, la segunda etapa de recubrimiento se puede repetir para formar múltiples recubrimientos de la composición SCR, para formar colectivamente la capa 300 de recubrimiento. La capa de recubrimiento se seca y se calcina como se describe en la sección anterior. Estos dos pasajes producen un catalizador que tiene una zona de entrada o de entrada 140 (denominada en lo sucesivo "zona de SCR") que comprende solo la composición de SCR. La zona 130 de corriente abajo o de salida (denominada en lo sucesivo la "zona AMOx") comprende una capa 200 de recubrimiento inferior que contiene el componente de oxidación de NH₃ y una capa 300 de imprimación de recubrimiento superior que contiene el componente de SCR. La generación de una zona de salida de dos capas que separa físicamente el componente de oxidación de NH₃ y el componente SCR es una característica importante que afecta el rendimiento del catalizador, y distingue esta metodología particular para la preparación de un catalizador SCR + AMOx integrado.

Según la invención, la zona corriente arriba comprende una capa de recubrimiento de catalizador SCR dispuesta sobre el soporte y la zona corriente abajo comprende una capa de recubrimiento que contiene un componente de oxidación de NH₃ dispuesto sobre el soporte y una capa de recubrimiento de catalizador de SCR dispuesta en al menos una parte de la capa de imprimación. Preferiblemente, la relación de la longitud de la zona frontal a la longitud total del sustrato es al menos aproximadamente 0.4. Más preferiblemente, la relación entre la longitud de la zona frontal y la longitud total del sustrato está en el intervalo de aproximadamente 0.5 y aproximadamente 0.9. Incluso más preferiblemente, la relación de la longitud de la zona frontal a la longitud total del sustrato está en el intervalo de aproximadamente 0.6 y aproximadamente 0.8.

Después de que se aplica la capa de imprimación de recubrimiento superior, el catalizador terminado se coloca en el sistema de escape, teniendo cuidado de que la orientación sea tal que la zona de SCR se disponga en la posición 140 corriente arriba del catalizador. Alternativamente, se pueden aplicar capas adicionales a la capa de recubrimiento.

Se describe que, el componente de oxidación de NH₃ se puede aplicar como una capa de imprimación en toda la longitud del sustrato en el primer paso. En el segundo paso, el componente SCR se aplica como una capa de recubrimiento sobre toda la longitud del sustrato. Esto produce un catalizador en donde la zona 200 AMOx cubre toda la longitud del sustrato. En adelante, este catalizador se denomina "AMOx independiente".

Método para tratar las emisiones

La presente invención se refiere además a un método para tratar emisiones producidas en la corriente de gas de escape de un motor. La corriente de gas de escape puede incluir uno o más de NO_x, CO, hidrocarburos y amoníaco. El método incluye inyectar amoníaco o un precursor de amoníaco en una corriente de gas de escape y luego pasar la corriente de gas de escape a través del sistema catalizador de la presente invención como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7. La zona de catalizador corriente abajo también puede servir para oxidar uno o más de CO, hidrocarburos, además de amoníaco.

La zona SCR corriente arriba y la zona AMOx corriente abajo están dispuestas sobre un único sustrato de catalizador. La zona SCR puede estar comprendida en el intervalo de aproximadamente 50% a aproximadamente 90% de la longitud del sustrato, y puede consistir solo en el componente SCR. La zona AMOx puede estar comprendida en el intervalo de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% de la longitud del sustrato, y puede consistir en un recubrimiento inferior que contiene el componente de oxidación de NH₃ y una capa de recubrimiento que contiene el componente SCR.

Se prefiere que la zona AMOx esté constituida por dos capas distintas composicional y funcionalmente. La capa de imprimación consiste en un componente de metal precioso soportado y funciona para oxidar el amoníaco de acuerdo con la Ecuación 2. La capa de recubrimiento está libre de metales preciosos, y consiste en una composición de catalizador efectiva para la conversión de NO_x y amoníaco en dinitrógeno. La Figura 2 ilustra cómo estas dos capas funcionan juntas para aumentar la selectividad a N₂ para la oxidación de NH₃ en el catalizador de AMOx. Las moléculas de amoníaco que se desorben de un catalizador de SCR en condiciones donde no puede consumirse rápidamente por una molécula de NO_x (por ejemplo, en un evento de desorción térmica) se mueven hacia abajo del canal 110 colisionando con la capa 300 de recubrimiento en la zona 140 corriente arriba, que comprende un catalizador SCR.

La molécula puede difundirse dentro y fuera de la capa 300 de recubrimiento, pero no es convertida por el catalizador hasta que entra en la zona 130 corriente abajo y entra en contacto con la capa 200 de imprimación de recubrimiento inferior, que contiene una composición que incluye un componente de oxidación de NH_3 . En la capa 200 de imprimación de recubrimiento inferior, el amoníaco se convierte inicialmente en NO , que posteriormente puede difundirse a la capa 300 de recubrimiento. En la capa de recubrimiento que contiene una composición de catalizador de SCR, el NO puede reaccionar con NH_3 para formar N_2 , aumentando así la selectividad neta a N_2 .

Al colocar el metal precioso soportado en la capa de imprimación de recubrimiento inferior debajo del componente SCR en la capa de recubrimiento restringe que se genere el NO solo en la capa de imprimación. Esto tiene el efecto de aumentar la vida media de residencia del NO dentro de las capas de recubrimiento de catalizador. A medida que aumenta el tiempo de residencia del NO , el NO tiene una mayor probabilidad de colisionar con una molécula de amoníaco en la capa de recubrimiento SCR y de producir N_2 , que finalmente se libera del catalizador.

Durante el uso, la zona 140 SCR corriente arriba del catalizador es principalmente responsable de eliminar las emisiones de NO_x del escape mediante una reacción de reducción catalítica selectiva de amoníaco. La zona AMOX corriente abajo es la principal responsable de la función de oxidación de amoníaco. Como se discute de otro modo en el presente documento, la zona 130 corriente abajo, que tiene una capa superior de la composición de SCR tendrá actividad de SCR y puede funcionar adicionalmente en la reducción de NO_x . De esta manera, la zona AMOX puede contribuir a la eliminación neta de NO_x . Además, a temperaturas elevadas, algunas composiciones de SCR, particularmente catalizadores de SCR basados en cobre, también pueden tener una actividad de oxidación de amoníaco apreciable incluso en ausencia de un componente de metal precioso. Además, las composiciones de catalizador de SCR basadas en cobre pueden convertir NH_3 en N_2 con alta selectividad a temperaturas superiores a 350°C . La zona SCR puede por lo tanto contribuir a la disminución del exceso de amoníaco.

La presente invención se dirige además a un sistema de tratamiento de emisión que comprende uno o más componentes adicionales para el tratamiento de emisiones de gases de escape de diésel. El escape del motor diésel es una mezcla heterogénea que contiene no solo emisiones gaseosas como monóxido de carbono, hidrocarburos no quemados y NO_x , sino también materiales de fase condensada (líquidos y sólidos) que constituyen las partículas o materia en partículas. A menudo, las composiciones catalíticas y sustratos sobre los que se disponen las composiciones se proporcionan en sistemas de escape de motores diésel para convertir algunos o todos estos componentes de escape en componentes inocuos. Por ejemplo, los sistemas de escape diésel pueden contener uno o más de un catalizador de oxidación diésel y un filtro de hollín, además de un catalizador para la reducción de NO_x . Las realizaciones de la presente invención se pueden incorporar en los sistemas de tratamiento de gases de escape de diésel conocidos en la técnica. Uno de tales sistemas se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 7,229,597.

Un ejemplo de un sistema de tratamiento de emisiones puede apreciarse más fácilmente con referencia a la figura 3, que exhibe una representación esquemática de un sistema 400 de tratamiento de emisiones, de acuerdo con esta realización de la presente invención. Una corriente de gases de escape que contiene contaminantes gaseosos (por ejemplo, hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y NO_x) y materia en partículas es transportada a través de la línea 510 desde un motor 500 a un catalizador de oxidación diésel (DOC) 600. En el DOC, los hidrocarburos gaseosos y no volátiles no quemados y el monóxido de carbono se queman en gran parte para formar dióxido de carbono y agua. Además, una proporción del NO del componente NO_x puede oxidarse a NO_2 en el DOC. La corriente de escape se transporta luego a través de la línea 610 a un filtro 700 de hollín catalizado (CSF), que atrapa la materia en partículas presente en la corriente de gas de escape. El CSF es catalizado opcionalmente para regeneración pasiva. Después de eliminar la materia en partículas, mediante el CSF 700, la corriente de gas de escape se transporta a través de la línea 710 a un catalizador 800 corriente abajo, de acuerdo con las realizaciones descritas en este documento, para el tratamiento y/o conversión de NO_x y amoníaco.

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

PREPARACIÓN DE MUESTRAS 1A-11 (Muestras de referencia).

Se preparó una serie de catalizadores 1A-11 como se describe en la Tabla 1. Todos los catalizadores consisten en polvos dispuestos en monolitos de panel de cordierita de 1.0 pulgadas (2.54 cm) de DO x 3.0 pulgadas (7.62 cm) de longitud con dimensiones de canal de 400 cpsi (62 celdas/cm²) y un espesor de pared de 6 mils (0.15 mm). Estos catalizadores se prepararon inmovilizando primero Pt(IV) en γ -alúmina (SBA-150) mediante impregnación con humedad incipiente de $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ a pH 9.5, seguida de fijación con ácido acético. El sólido amarillo resultante contenía aproximadamente 0.58% en peso de Pt sobre una base sólida libre de volátiles. El sólido se suspendió en agua desionizada y se pasó a través de un molino continuo para reducir el tamaño de partícula. El sustrato monolítico se sumergió en la suspensión espesa resultante, se drenó y la suspensión en exceso se eliminó soplando aire comprimido a través de los canales. La muestra monolítica se secó y calcinó a entre 450 - 600°C . Las muestras comparativas 1A y 1B, que consisten solo en Pt sobre Al_2O_3 , se apartaron en este punto. La zeolita intercambiada con hierro o cobre se suspendió en agua desionizada y la suspensión se molió para disminuir el tamaño de partícula. Los monolitos, a los que ya se había aplicado una imprimación de Pt soportada como se describió anteriormente, se sumergieron en la suspensión espesa resultante, se drenaron, y la suspensión en exceso se eliminó mediante aire comprimido. Las

5

muestras monolíticas (muestras de referencia) se secaron y calcinaron a 450°C para dar los catalizadores estratificados 1C-1G e 1K-1M. Catalizadores uniformes 1H, 1I y 1N (muestras de referencia) hechos combinando las suspensiones de Pt en SBA-150 y las suspensiones de zeolita intercambiadas con metal apropiadas en la proporción deseada, y sumergiendo monolitos frescos en la suspensión combinada. Los núcleos se secaron y luego se calcinaron a 450°C.

Tabla 1. Catalizadores de oxidación de amoníaco basados en composiciones Pt soportado en γ -alúmina y SCR basado en zeolita

	Pt soporte ^a g/pulgada ³ (0.061 g/cm ³)	% Pt en peso (metal)	Pt total g/pie ³ (0.035 g/l)	Cocatalizador g/pulgada ³ (0.061 g/cm ³)	Composición del cocatalizador	NH ₃ conv ^b 250°C	N ₂ sel ^c 250°C	N ₂ sel ^c 400°C
1A	0.55	0.58	5.52	0.00	-	96	58	18
1B	0.51	0.58	5.09	0.00	-	96	53	14
1C	0.47	0.58	4.67	2.03	CuCHA ^d	89	68	96
1D	0.47	0.58	4.67	0.93	CuCHA ^d	91	67	78
1E	0.47	0.58	4.67	1.11	CuCHA ^d	89	72	92
1F	0.47	0.58	4.67	1.82	CuCHA ^d	88	74	95
1G ^e	0.47	0.58	4.67	1.82	CuCHA ^d	84	77	81
1H ^f	0.40	0.58	3.99	2.06	CuCHA ^d	79	82	82
1I ^{e,f}	0.43	0.58	4.33	2.23	CuCHA ^d	56	92	71
1K	0.51	0.57	5.00	1.61	FcBEA ^g	94	58	74
1L	0.55	0.57	5.43	2.16	FeBEA ^g	94	57	85
1M	0.51	0.57	5.00	2.97	FeBEA ^g	90	59	94
1N ^f	0.48	0.57	4.74	2.40	FeBEA ^g	96	58	69
1Y ^h	-	-	-	2.90	CuCHA ^d	-	-	-
1Z ⁱ	-	-	-	3.00	FeBEA ^g	-	-	-
^a γ -Al ₂ O ₃ (SBA-150)								
^b porcentaje de conversión de NH ₃								
^c porcentaje de selectividad a N ₂								
^d 2.3% de Cu por peso (metal) en SSZ-13, SAR = 30								
^e Envejecido a 750°C, 5 horas, 10% de H ₂ O/aire								

	Pt soporte ^a g/pulgada ³ (0.061 g/cm ³)	% Pt en peso (metal)	Pt total g/pie ³ (0.035 g/l)	Cocatalizador g/pulgada ³ (0.061 g/cm ³)	Composición del cocatalizador	NH ₃ conv ^b 250°C	N ₂ sel ^c 250°C	N ₂ sel ^c 400°C
	f Mezcla física uniforme de Pt soportado y zeolita cargada como una sola capa							
	g 1.2% de Fe por peso (metal) en beta zeolita, SAR = 30							
	h Envejecido a una temperatura de 655°C, 25 horas, 10% de H ₂ O/aire							
	i Envejecido a una temperatura de 750°C, 25 horas, 10% de H ₂ O/aire							

Preparación de muestras 1K-1N (muestras de referencia)

Se preparó una serie de catalizadores 1K-1N como se describe en la Tabla 1. Todos los catalizadores consisten en polvos dispuestos en monolitos de panal de cordierita de 1.0 pulgadas (2.54 cm) de DO x 3.0 pulgadas (7.62 cm) de longitud con dimensiones de canal de 400 cpsi (62 celdas por cm²) y espesor de pared de 6 mils (0.15 mm). La capa de imprimación de Pt sobre γ -alúmina se preparó y aplicó a 1K-1N exactamente de la misma manera que la descrita anteriormente. La capa superior se aplicó a 1K-1M como se describió anteriormente para la capa superior de CuCHA, excepto que FeBEA, que contiene 1.5% en peso de Fe sobre una base de sólidos libres volátiles y que tiene SAR = 30, se sustituyó por el material CuCHA. El catalizador uniforme 1N se preparó combinando la suspensión de Pt sobre SBA-150 y las suspensiones de FeBEA en la proporción deseada, y sumergiendo monolitos frescos en la suspensión combinada, seguido de secado y calcinación a 450° C.

Envejecimiento de muestras 1A-1Z (muestras de referencia)

Antes del análisis o la evaluación, todos los catalizadores se envejecieron térmicamente en aire a 750°C durante 5 horas, excepto que se indique lo contrario en la Tabla 1. Los envejecimientos térmicos de los catalizadores se realizaron en un horno de caja. El protocolo de envejecimiento tiene un doble propósito. En primer lugar, los resultados de evaluación significativos solo pueden obtenerse en condiciones en las que la actividad del catalizador no cambia en varias ejecuciones de evaluación. La recocción térmica asegura que el catalizador esté en un estado estable con respecto a los cambios térmicos. En segundo lugar, los catalizadores se evaluaron en condiciones térmicas que modelan una fracción razonable de la vida del vehículo para asegurar que la actividad del catalizador después del uso de campo a largo plazo sea adecuada.

Ejemplo de referencia 1

La arquitectura de la composición de los catalizadores se visualizó usando SEM. La figura 4A muestra una micrografía electrónica de barrido del catalizador comparativo 1H, que muestra claramente los granos de γ -alúmina dispersados uniformemente a lo largo de la profundidad de imprimación. Para lograr la carga de catalizador deseada en el catalizador uniforme, la suspensión espesa de polvo se aplicó en tres etapas de recubrimiento, y esto es evidente en el límite entre las capas. Sin embargo, estos no constituyen límites entre diferentes composiciones, por lo que el catalizador 1H no se ajusta a la presente definición de un catalizador estratificado. La figura 4B muestra una micrografía del catalizador representativo 1C, que tiene una composición volumétrica y una carga de imprimación total comparables a 1H. Sin embargo, en el catalizador C, el material de Pt/Al₂O₃ se localiza en una capa delgada en la superficie del monolito, esencialmente sin alúmina y en la capa superior de la imprimación. Las imágenes SEM indican que se puede lograr el efecto de estratificación de composición deseado, donde el Pt se ha depositado y aislado profundamente en la imprimación del catalizador.

Ejemplo de referencia 2

Los catalizadores en la Tabla 1 se evaluaron para la actividad de oxidación de amoníaco en un reactor de gas modelo de laboratorio operado en las siguientes condiciones de alimentación de gas: NH₃ = 500 ppm, O₂ = 10% (suministrado como aire ambiental), H₂O = 5%, balance = N₂. Todas las evaluaciones se realizaron en un GHSV = 100000/h en núcleos que tenían una longitud de 3 pulgadas (7.62 cm), lo que da una velocidad de flujo lineal de 2.11 m/seg. Para una dimensión de canal de 1.27 mm y T = 300°C, el número de Reynolds es de 9.1 para el sistema, de modo que el reactor funcione en un régimen de flujo laminar.

Los datos en la figura 5A muestran la selectividad a N₂ para las muestras 1B-1F, en las que la composición de recubrimiento superior está constituida por zeolita de chabazita intercambiada con cobre (II), 2.9% de Cu por peso. La selectividad se evaluó a 250°C (símbolos cuadrados) y 400°C (símbolos redondos). La selectividad a N₂ es una función del contenido de CuCHA, especialmente a 400°C. El catalizador 1C, que contiene solo Pt en Al₂O₃, dio solo 15% de selectividad, mientras que las muestras que tienen más de 1.4 g/pulgada³ (0.0854 g/cm³) de CuCHA presente como

una capa superior sobre la capa Pt/Al₂O₃ dan una selectividad superior al 90% de N₂. A 250°C, la dependencia de la selectividad a N₂ en CuCHA no es tan fuerte, pero todavía hay un aumento de 55% a 75% de selectividad a N₂, ya que el CuCHA aumenta de cero a 1.4 g/pulgada³ (0.0854 g/cm³). Estos datos muestran el valor de la superposición de cocatalizador SCR al ajustar la selectividad a N₂ a valores más altos. Además, los datos en la Figura 5B muestran que la temperatura de neutralización T₅₀ se encuentra entre 220°C y 235°C sin una tendencia obvia, lo que indica una actividad de NH₃ de penalización sustancial debido a la presencia de la capa superior.

Ejemplo de referencia 3

Los catalizadores 1J-1N en la Tabla 1 se evaluaron para la oxidación de NH₃ en un reactor de gas modelo de laboratorio como se describió anteriormente. La figura 6A muestra la selectividad a N₂ para los catalizadores J-M como una función de la carga del baño de imprimación superior. La selectividad a N₂ es una función del contenido de FeBEA, especialmente a 400°C, pero la tendencia en la selectividad en función de la carga de FeBEA es menos pronunciada que para los catalizadores basados en CuCHA. Los datos muestran que se requiere una carga considerablemente mayor del cocatalizador FeBEA para lograr la misma selectividad a N₂ que con el cocatalizador CuCHA. A 250°C la selectividad a N₂ es esencialmente invariante como una función de la carga de FeBEA incluso hasta cargas de FeBEA de 3.0 g/pulgada³ (0.183 g/cm³). Los datos en la figura 6B muestran que la temperatura de neutralización T₅₀ se encuentra entre 220°C y 230°C para todos los catalizadores 1J-1N sin tendencia obvia, indicando nuevamente que no hay actividad sustancial de penalidad de NH₃ debido a la presencia de la capa superior.

Ejemplo de referencia 4

La figura 7 compara la selectividad a N₂ de los catalizadores de AMOx envejecidos, en función de la microestructura de la composición del catalizador y como una función del cocatalizador. La selectividad se evaluó a 400°C. Para los catalizadores estratificados 1C y 1L, basados en CuCHA y FeBEA respectivamente, los datos muestran que la estructura estratificada, con el componente Pt soportado en la capa de imprimación, proporciona una mayor selectividad a N₂ que los catalizadores uniformes equivalentes composicionales 1H y 1N, en los que la función del Pt soportado se mezcla físicamente con el cocatalizador. Por lo tanto, existe una ventaja para la microestructura en capas de la composición sobre los catalizadores uniformes en términos de selectividad a N₂. La figura 7 también muestra que, ya sea para la microestructura estratificada o el catalizador mixto, el cocatalizador CuCHA proporciona una mayor selectividad a N₂ que el cocatalizador de FeBEA. Esto es una consecuencia de la actividad mucho más alta del material CuCHA para la reacción SCR, Ecuación 1.

Este último hecho está respaldado por los datos en la figura 8, que muestran la actividad SCR de los catalizadores comparativos Y (símbolos abiertos, 2.6 g/pulgada³ (0.159 g/cm³) CuCHA, 2.9% en peso de Cu) y Z (símbolos cerrados, 3.0 g/pulgada³ (0.183 g/cm³) FeBEA, 1.5% en peso de Fe), que no tienen Pt sobre capas base de alúmina. Las condiciones de evaluación SCR fueron: NH₃ = 500 ppm, NO = 500 ppm, O₂ = 10% (administrado como aire), H₂O = 5%, equilibrio = N₂, GHSV = 100.000/h. Los catalizadores fueron envejecidos a 750°C durante 5 horas en 10% de H₂O/aire. Estos datos muestran que la conversión de NO y NH₃ para un catalizador solo de CuCHA en condiciones relevantes para SCR es considerablemente mayor que para un catalizador solo de FeBEA con carga comparable. Esta diferencia se relaciona directamente con la velocidad de reacción más alta en el cocatalizador CuCHA, lo que significa que la reacción de SCR en el cocatalizador de CuCHA es cinéticamente competitiva con la tasa de oxidación de amoníaco en el componente de Pt soportado. Bajo tales condiciones, el NO producido por la Ecuación 2 puede combinarse rápidamente con el NH₃ restante para producir N₂, aumentando así la conversión neta de NH₃ a N₂.

Ejemplo de referencia 5

La estabilidad térmica e hidrotérmica de los catalizadores AMOx basados en CuCHA en capas y mezclados se sondeó en condiciones de oxidación de NH₃, y los datos mostrados en la figura 9. Los catalizadores se envejecieron térmicamente a 750°C durante 5 horas en aire (símbolos cerrados) o 750°C durante 5 horas en 10% H₂O/aire (símbolos abiertos). Los datos muestran que tanto los catalizadores estratificados 1F y 1G (símbolos redondos) como los catalizadores uniformes H e I (símbolos cuadrados) tienen buena estabilidad al envejecimiento térmico en aire a 750°C durante 5 horas, sin pérdida de actividad en relación con los recién preparados catalizadores preparados. Después del envejecimiento hidrotérmico en 10% H₂O/aire a 750°C durante 5 horas, los datos no muestran pérdida de actividad para el catalizador estratificado. Sin embargo, hay una pérdida significativa en la actividad del catalizador uniforme después del envejecimiento hidrotérmico. Estos datos ilustran la ventaja de una mayor separación física del componente de Pt y el componente que contiene cobre para lograr la estabilidad hidrotérmica en las mezclas de catalizadores.

Preparación de las muestras 1P (muestra de la invención) y 1Q (muestra de referencia)

Se produjo un catalizador SCP + AMOx integrado 1P basado en el esquema ilustrado en la figura 1. En resumen, un sustrato de monolito de panal de 1.0 pulgadas (2.54 cm) DE x 6.0 pulgadas (15.24 cm) de largo que tiene 400 cpsí (62 celdas por cm cuadrado) y se revistió un espesor de pared de 6 mil (0.15 mm) con una suspensión que contenía 0.57% en peso de Pt soportado sobre SBA-150, en una zona de 1.25 (3.18 cm) de longitud en un extremo, seguido de secado y calcinación a 450°C. El proceso de preparación de la suspensión se describió anteriormente. La carga objetivo de imprimación en esta zona fue de 0.5 g/pulgada³ (0.030 g/cm³), lo que da una carga de Pt objetivo de 5 g/pie³ (0.177

g/l) en esta zona. La parte resultante tiene una zona de Pt sobre γ -alúmina en un extremo como se muestra en la figura 1A. Esta misma parte se recubrió desde el extremo opuesto con una suspensión que contiene CuCHA, para proporcionar una carga objetivo de CuCHA de 2.5 g/pulgada³ (0.152 g/cm³) en toda la parte, usando la preparación de la suspensión y el proceso de recubrimiento descritos anteriormente. La parte se secó y luego se calcinó a 450°C para fijar el catalizador CuCHA a la pieza. Este proceso proporciona una parte que tiene dos zonas, como se muestra en la figura 1b: 1) una zona de solo SCR de 4.75 pulgadas (12.06 cm) de longitud que tiene solo CuCHA a 2.5 g/pulgada³ (0.152 g/cm³); 2) una zona AMOx de 1.25 pulgadas (3.18 cm) de longitud que tiene un Pt de 0.5 g/pulgada³ (0.030 g/cm³) en SBA-150 como capa de imprimación y CuCHA de 2.5 g/pulgada³ (0.152 g/cm³) como capa superior. Esta parte funciona como un modelo a escala de laboratorio para un catalizador SCR + AMOx generado por un proceso de recubrimiento integrado. Se generó un catalizador comparativo Q recubriendo un sustrato monolítico de panal de 1.0 pulgadas (2.54 cm) de diámetro x 6.0 pulgadas (15.24 cm) de largo con CuCHA de 2.5 g/pulgada³ (0.152 g/cm³) en toda la longitud de la pieza, pero sin la zona de recubrimiento de Pt en γ -alúmina. Consúltese la Tabla 2 para obtener detalles sobre la composición y la geometría del catalizador.

Tabla 2. Catalizadores SCR + AMOx integrados

Catalizador ^a	Zona 1		Zona 2						Datos de oxidación de NH ₃	
	Longitud de la zona	Carga ^c de CuCHA ^b	Longitud de la zona	Soporte de Pt ^{c,d}	Pt en soporte	Total Pt ^c	Carga ^c CuCHA ^b	NH ₃	N ₂	N ₂
	Pulgada (2.54 cm)	g/pulgada ³ (0.061 g/cm ³)	Pulgada (2.54 cm)	g/pulgada ³ (0.061 g/cm ³)	% en peso (metal)	g/pie ³ (0.035 g/l)	g/pulgada ³ (0.061 g/cm ³)	conv ^e 250°C	sel ^f 250°C	sel ^f 400°C
P	4.75	2.32	1.25	0.53	0.58	5.31	2.32	46	96	100
Q	6	2.32	0	-	-	-	-	6.3	99	100
^a Catalizadores en estado fresco										
^b 2.9% de Cu por peso en SSZ-13, SAR = 30										
^c Basado en la longitud de la zona										
^d γ -alúmina (SBA-150)										
^e porcentaje de conversión de NH ₃										
^f porcentaje de selectividad a N ₂										

15

Ejemplo 6

El catalizador P se evaluó en estado fresco para la oxidación de amoníaco en las siguientes condiciones consideradas relevantes para aplicaciones móviles de SCR: NH₃ = 200 ppm, O₂ = 10% (suministrado como aire ambiental), H₂O = 5%, balance = N₂, GHSV = 80.000/hr. La velocidad espacial se estableció usando el volumen total de la parte completa. Debe reconocerse que la zona AMOx en esta parte es solo el 20% del volumen total, por lo que la velocidad espacial efectiva para la zona AMOx es 400000/h. Como resultado, esperamos que la conversión neta de NH₃ sea menor que en las pruebas de las partes de AMOx anteriores. La parte se evaluó con la zona AMOx colocada en la posición corriente abajo (salida). La figura 10 muestra la conversión porcentual de NH₃ y la actividad de selectividad porcentual de N₂ de la parte P en función de la temperatura y superpone estas trazas contra la parte comparativa Q. Los datos muestran que el catalizador Q de solo SCR puede oxidar amoníaco a altas temperaturas (T₅₀ = 330°C), pero que la T₅₀ para la neutralización del NH₃ se desplaza a aproximadamente 250°C en el catalizador integrado SCR + AMOx P. En ambos casos, la oxidación de NH₃ produce N₂ casi exclusivamente, como lo muestran las selectividades a N₂ superiores al 90% para todas las temperaturas.

20

25

Ejemplo 7

5 El catalizador P se evaluó para actividad SCR bajo las siguientes condiciones consideradas relevantes en aplicaciones de SCR móvil: $\text{NH}_3 = 200$ ppm, $\text{NO} = 200$ ppm, $\text{O}_2 = 10\%$ (suministrado como aire ambiental), $\text{H}_2\text{O} = 5\%$, equilibrio = N_2 , GHSV = 80.000/hr. Los datos en la figura 11 muestran que la muestra comparativa Q de solo SCR y el catalizador P integrado de SCR + AMOX dan conversión de NO y conversión de NH_3 esencialmente equivalente. Estos datos demuestran que la colocación de la capa inferior que contiene Pt en la parte posterior del 20% de un catalizador SCR no tiene un impacto negativo en la conversión de NO_x por SCR del sistema de catalizador.

Ejemplo 8

10 El sistema de catalizador SCR + AMOX integrado se evaluó finalmente en condiciones SCR en las que NH_3 está en exceso, con el fin de evaluar el rendimiento de SCR y AMOX simultáneamente. Las condiciones para esta evaluación son las siguientes: $\text{NO} = 200$ ppm, $\text{O}_2 = 10\%$ (suministrado como aire ambiental), $\text{H}_2\text{O} = 5\%$, balance = N_2 , GHSV = 80.000/hr; $\text{NH}_3 = 200$ ppm ($T = 200^\circ\text{C}$), 226 ppm (250°C), 257 ppm (350°C), 828 ppm (450°C), se eligieron los niveles de NH_3 para cada punto de temperatura con el fin de proporcionar 50 ppm de NH_3 a la salida del catalizador SCR de control solo Q. La corriente de gas se cambió entonces al catalizador P de SCR + AMOX integrado y se evaluó en las mismas condiciones. Estos datos se muestran en la figura 12. Tanto P como Q dan casi 100% de conversión de NO a $T \geq 250^\circ\text{C}$. El catalizador Q proporciona una conversión de NO ligeramente superior a 200°C . En términos de conversión de NH_3 , está claro que para temperaturas de hasta 350°C , el catalizador SCR + AMOX integrado proporciona una mayor conversión de NH_3 y, por lo tanto, un menor desprendimiento de NH_3 en las condiciones de exceso de amoníaco. Debido a la oxidación eficiente del amoníaco por el catalizador CuCHA a 450°C , no fue posible obtener un desprendimiento de NH_3 de 50 ppm del catalizador comparativo Q con solo SCR a esa temperatura.

20 Los datos en las figuras 10-12 muestran que el catalizador P logra tres objetivos importantes para un catalizador SCR + AMOX integrado: 1) el componente oxidante de amoníaco oxida el amoníaco en ausencia de NO; 2) cuando se coloca en la capa de imprimación y en la zona posterior, el componente oxidante de amoníaco no afecta negativamente la conversión de NO_x del SCR; 3) bajo condiciones SCR relevantes con exceso de NH_3 , el catalizador SCR + AMOX integrado puede eliminar simultáneamente NO_x y el exceso de amoníaco. También se demuestra que la zona AMOX en capas composicionales es más estable al envejecimiento hidrotérmico que una arquitectura de catalizador uniforme convencional basada en la misma composición.

25

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de catalizador para tratar una corriente de gas de escape que contiene NO_x, comprendiendo el sistema:
un sustrato de catalizador monolítico;
5 una capa de imprimación de recubrimiento inferior dispuesta como recubrimiento sobre un extremo del sustrato monolítico, y que contiene una composición de material A efectiva para catalizar la oxidación de NH₃; y
una capa de imprimación de recubrimiento superior dispuesta como recubrimiento una longitud del sustrato monolítico suficiente para recubrir al menos una parte de la capa de imprimación de recubrimiento inferior, y que contiene una composición de material B efectiva para catalizar la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO_x,
10 en donde la composición de material B contiene un tamiz molecular de aluminosilicato que tiene un tipo de estructura cristalina CHA,
en donde el tamiz molecular contiene Cu,
en donde el sistema catalizador comprende una zona corriente arriba y una zona corriente abajo,
en donde la zona corriente arriba comprende la capa de imprimación de recubrimiento superior dispuesta sobre el sustrato y la zona corriente abajo comprende la capa de imprimación de recubrimiento inferior dispuesta sobre el sustrato y la capa de imprimación de recubrimiento superior dispuesta sobre al menos una parte de la capa de imprimación de recubrimiento inferior.
15
2. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el sustrato monolítico es un sustrato de panel de flujo continuo que comprende una pluralidad de pasajes de flujo de gas finos, sustancialmente paralelos que se extienden a lo largo del eje longitudinal del sustrato.
20
3. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde la capa de imprimación de recubrimiento inferior también contiene una composición de material más efectiva para catalizar SCR de NO_x.
4. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde la composición de material A comprende un componente de metal precioso dispersado sobre partículas de soporte.
5. El sistema de catalizador de la reivindicación 4, en donde el componente de metal precioso comprende platino.
- 25 6. El sistema de catalizador de la reivindicación 5, en donde las partículas de soporte comprenden un óxido de metal refractario que contiene alúmina, sílica, zirconia, titanía, ceria o mezclas de los mismos.
7. El sistema de catalizador de la reivindicación 6, en donde el Cu está presente en una cantidad entre 0.1% y 10% en peso del tamiz molecular.
8. Un método para preparar un sistema de catalizador para el tratamiento de una corriente de escape que contiene NO_x, comprendiendo el método:
30 recubrir un extremo de un sustrato monolítico a lo largo de al menos un 5% de la longitud del sustrato con una capa de imprimación de recubrimiento inferior que contiene una composición de material A efectiva para catalizar la oxidación de NH₃;
secar y calcinar el sustrato recubierto para fijar la capa de imprimación de recubrimiento inferior sobre el sustrato;
35 volver a recubrir el sustrato a lo largo de al menos 50% de la longitud del sustrato con una capa de imprimación de recubrimiento superior que contiene una composición de material B efectiva para catalizar la reducción catalítica selectiva de NO_x, para formar una zona corriente arriba longitudinal que comprende una composición de SCR y una segunda zona longitudinal corriente abajo que contiene una composición SCR que recubre al menos parte de la capa de imprimación de recubrimiento inferior que contiene una composición de oxidación de NH₃, siendo la composición de SCR diferente desde el punto de vista de la composición de la capa de imprimación; y
40 secar y calcinar del sustrato recubierto para fijar la composición de SCR sobre el sustrato en la zona corriente arriba y sobre la capa de imprimación de recubrimiento inferior en la zona corriente abajo
en donde la composición de material B contiene un tamiz molecular de aluminosilicato que tiene un tipo de estructura cristalina de CHA, y
45 en donde el tamiz molecular contiene Cu.
9. El método de la reivindicación 8, que comprende adicionalmente recubrir toda la longitud del sustrato con múltiples capas de una composición de SCR.

10. Un método para tratar las emisiones producidas en una corriente de gas de escape de un motor de combustión pobre, comprendiendo el método:

inyectar amoníaco o un precursor de amoníaco en una corriente de gas de escape que contiene uno o más de NO_x, CO o hidrocarburos;

- 5 hacer pasar la corriente de gas de escape a través del sistema de catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la composición de material B está en una zona corriente arriba y la composición de material A está en una zona corriente abajo del sistema.

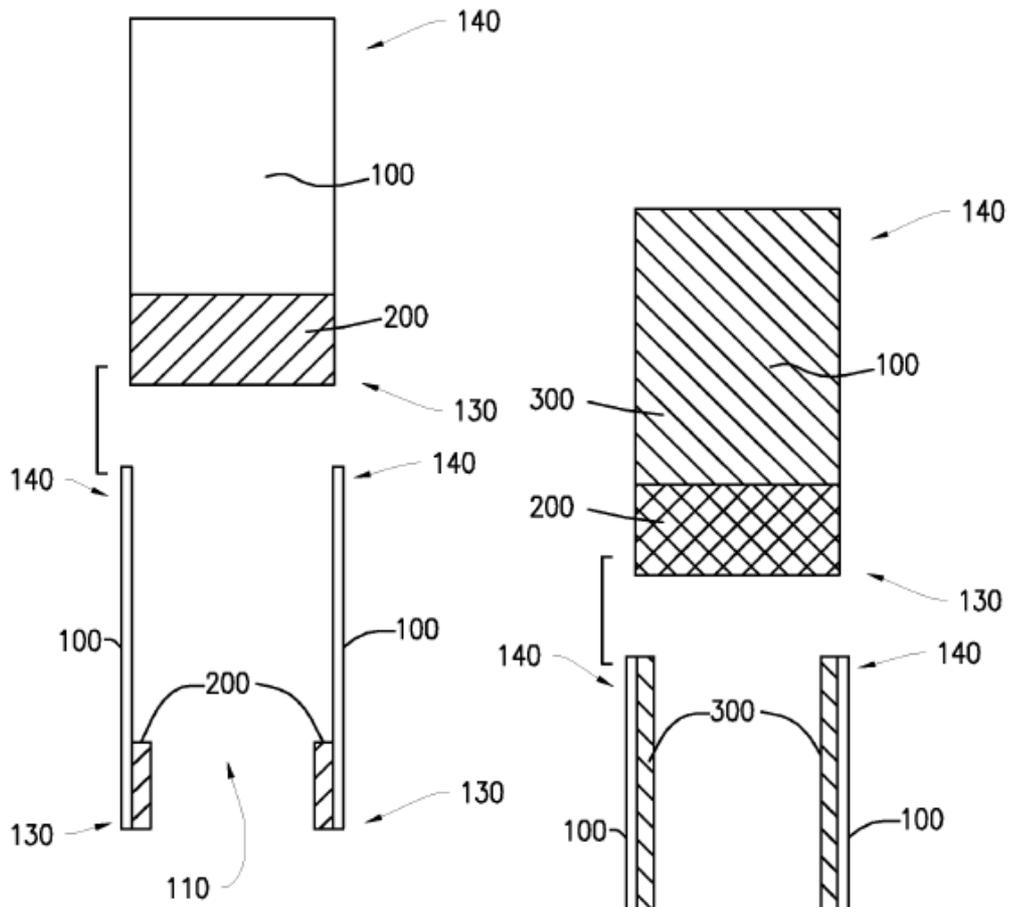


FIG. 1(a)

FIG. 1(b)

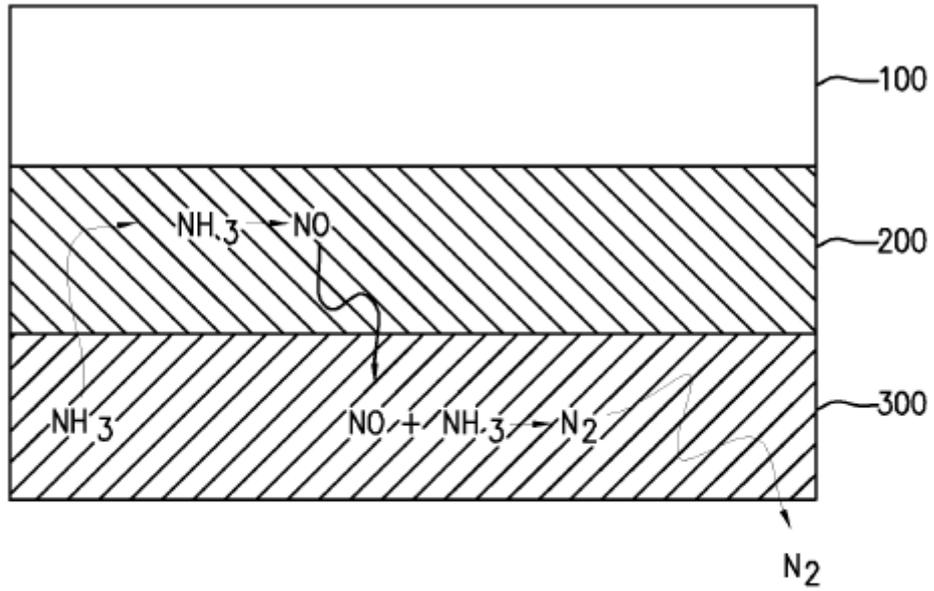


FIG. 2

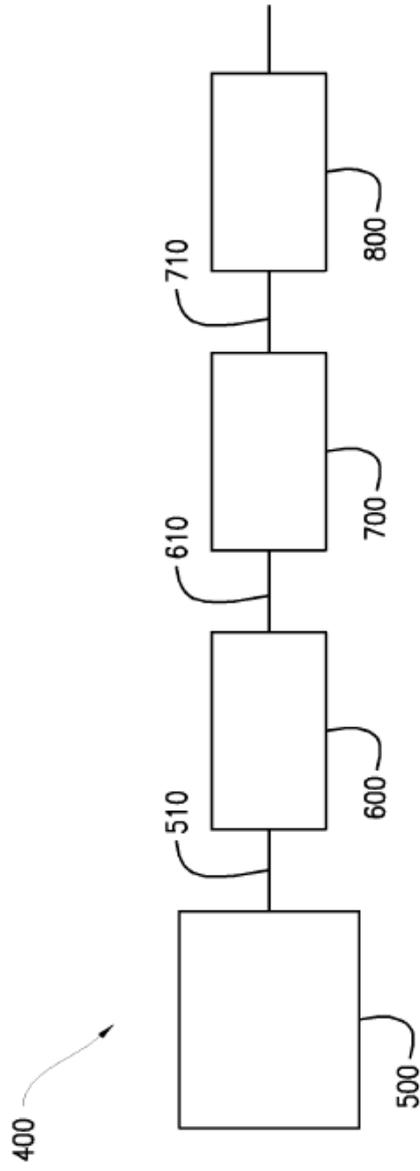


FIG. 3

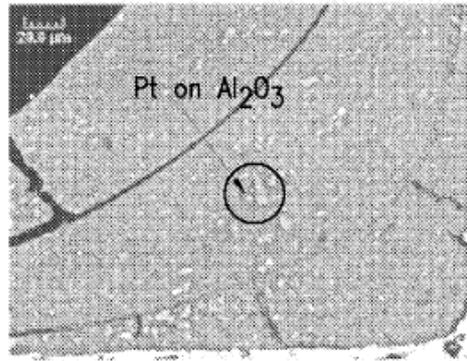


FIG. 4(a)

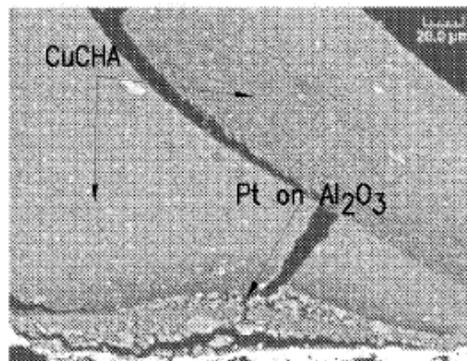


FIG. 4(b)

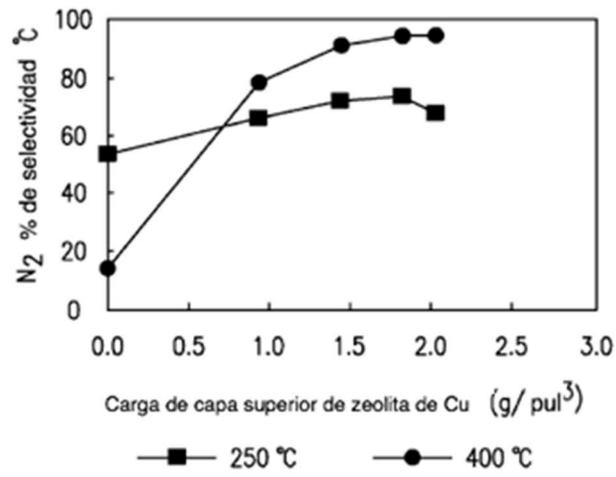


FIG. 5(a)

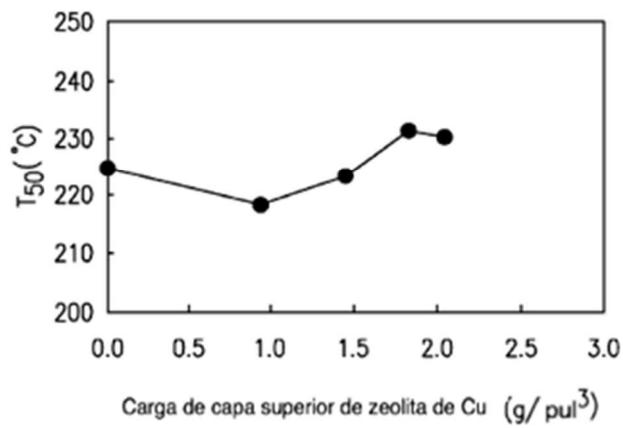


FIG. 5(b)

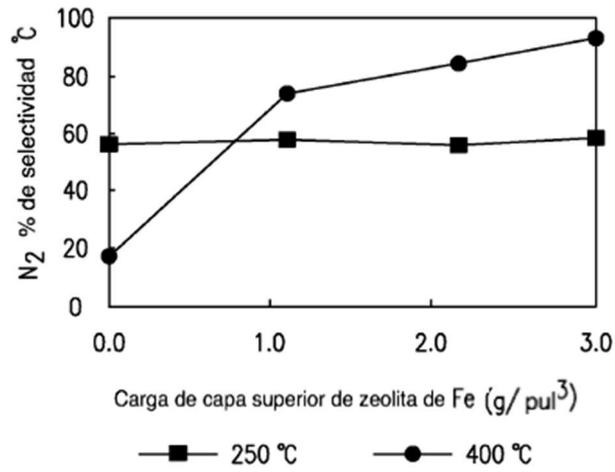


FIG. 6(a)

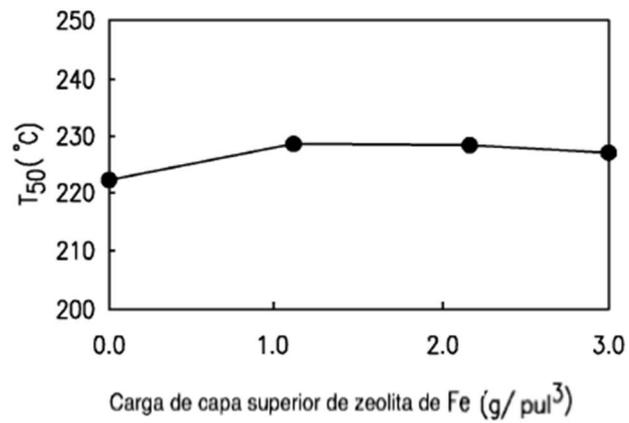


FIG. 6(b)

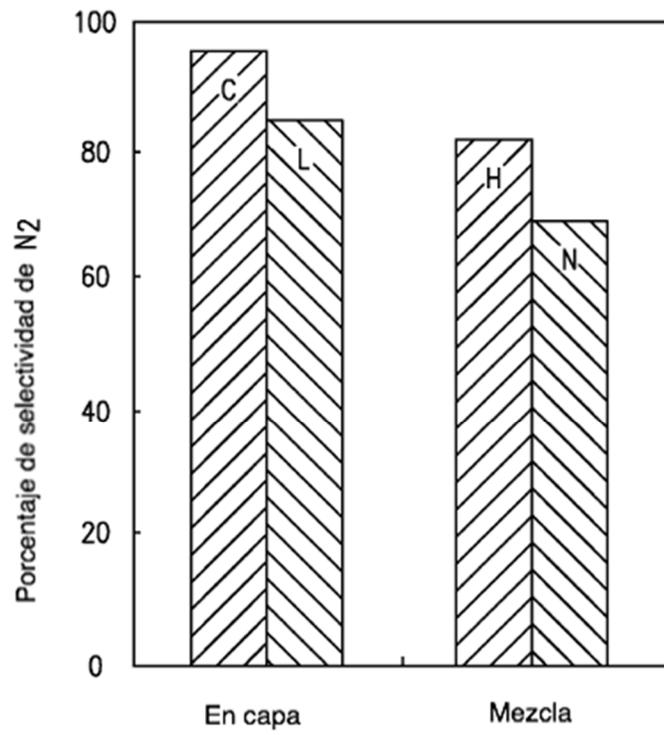


FIG. 7

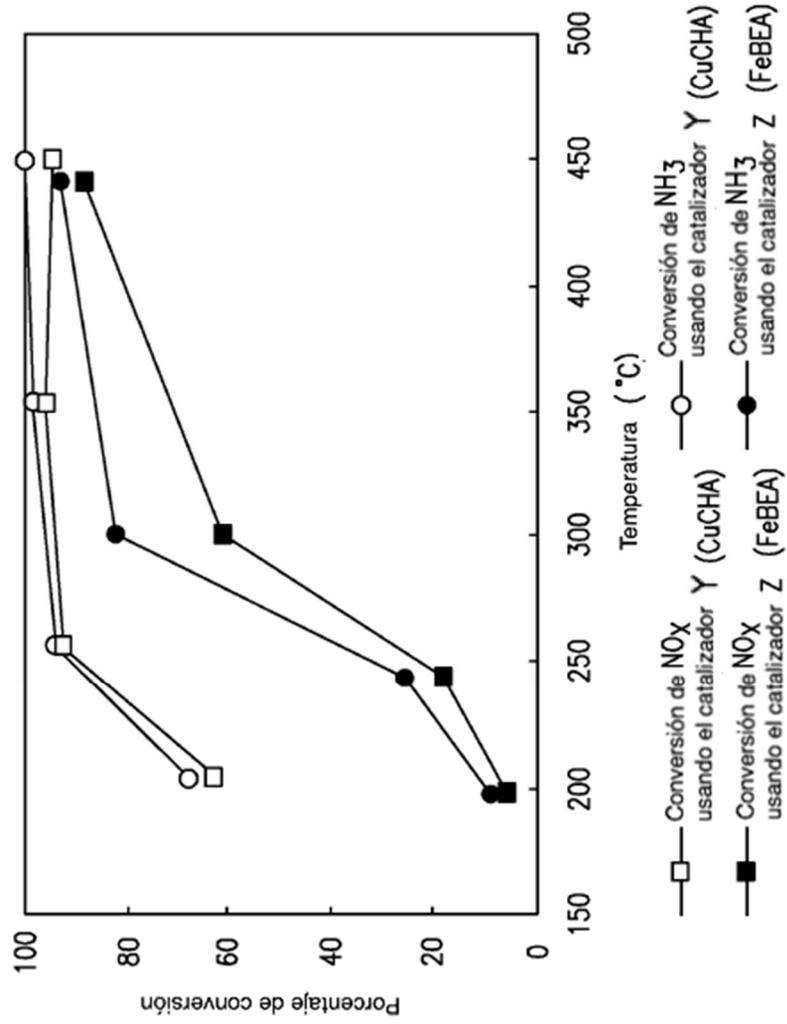


FIG. 8

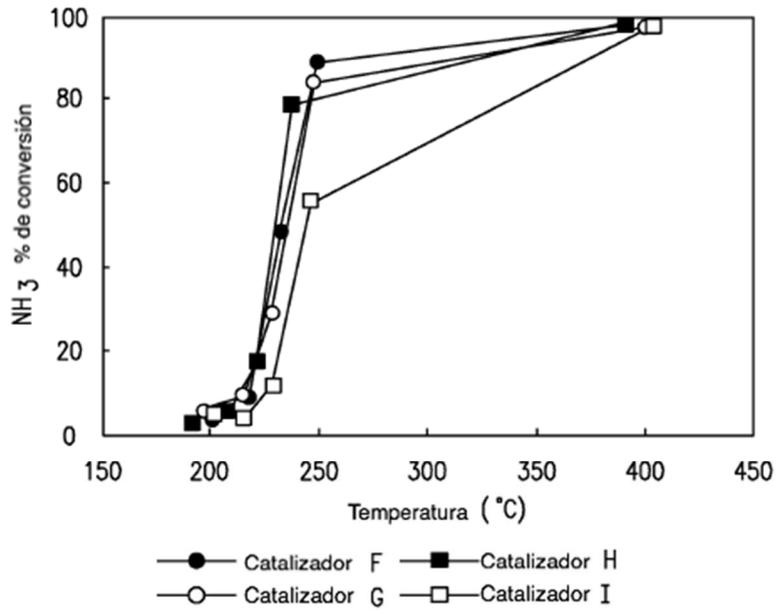


FIG. 9

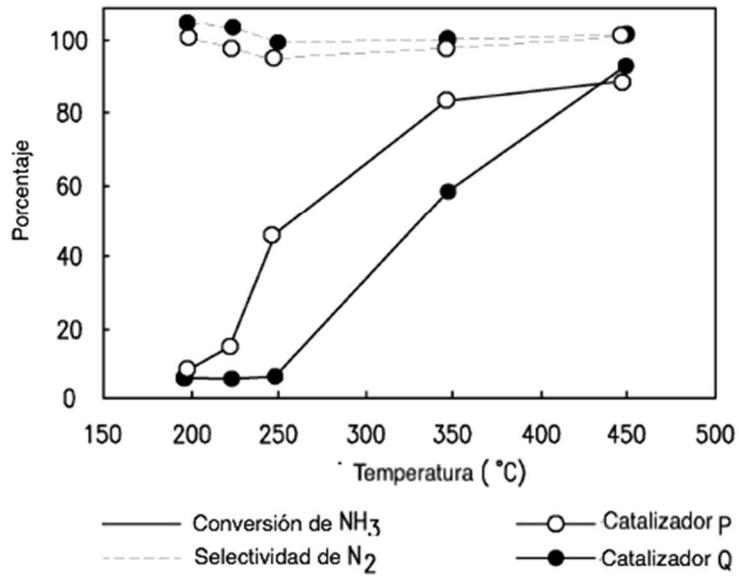


FIG. 10

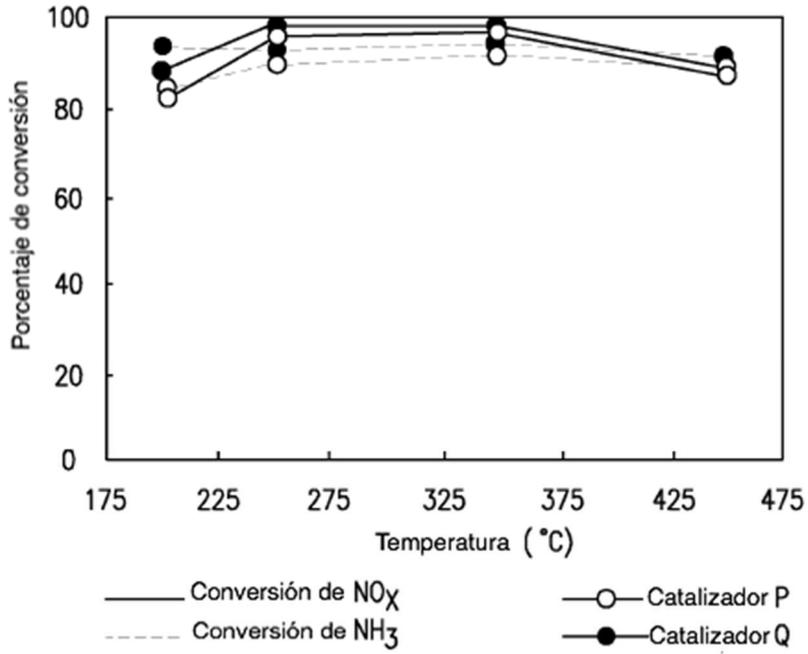


FIG. 11

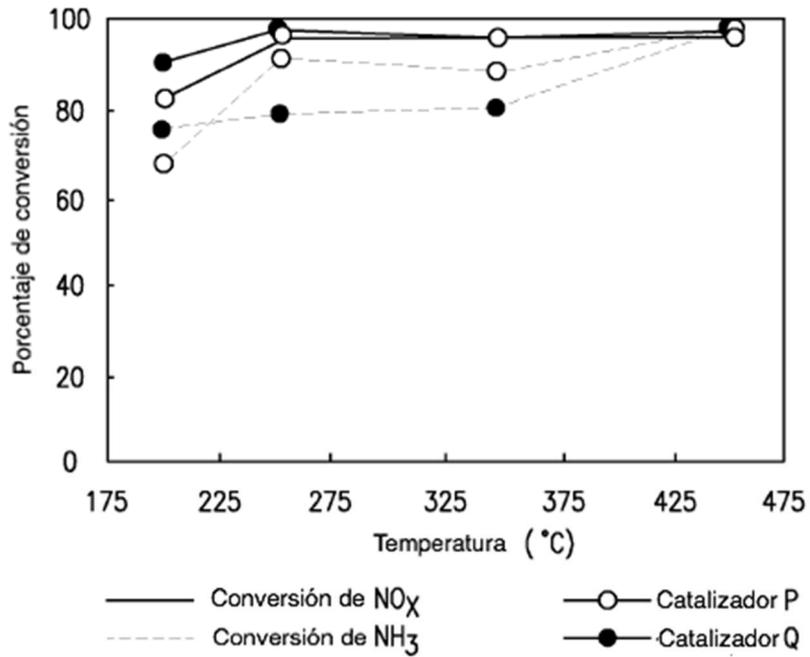


FIG. 12