

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 510**

51 Int. Cl.:

B01J 29/072 (2006.01)

B01J 29/76 (2006.01)

B01D 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2008** **PCT/US2008/055140**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2008** **WO08106519**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2008** **E 08730852 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **15.08.2018** **EP 2117707**

54 Título: **Catalizadores de zeolita CHA de cobre**

30 Prioridad:

27.02.2007 US 891835 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
16.01.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

XUE, WEN-MEI;
BOORSE, R. SAMUEL;
JAGLOWSKI, WILLIAM M.;
KOERMER, GERALD STEPHEN;
MOINI, AHMAD;
PATCHETT, JOSEPH A.;
BURK, PATRICK;
DETTING, JOSEPH CHARLES y
CAUDLE, MATTHEW TYLER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes

ES 2 542 510 T5

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de zeolita CHA de cobre

Campo técnico

- 5 Realizaciones de la invención se refieren a zeolitas que tienen la estructura cristalina de CHA, procedimientos para su fabricación y catalizadores que comprenden tales zeolitas. Más particularmente, las realizaciones de la invención se refieren a catalizadores de zeolita CHA de cobre y a procedimientos para su fabricación y uso en sistemas de tratamiento de gases de escape.

Técnica antecedente

- 10 Las zeolitas son materiales cristalinos de aluminosilicato que tienen tamaños de poro bastante uniformes que, dependiendo del tipo de zeolita y el tipo y cantidad de cationes incluidos en la red cristalina de la zeolita, normalmente oscilan de aproximadamente 3 a 10 Angstroms de diámetro. Tanto las zeolitas sintéticas como las naturales y su uso en promover ciertas reacciones, que incluyen la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en presencia de oxígeno, son muy conocidos en la técnica. El documento US 6 709 644 B2 se refiere a zeolitas que tienen la estructura cristalina de chabazita (CHA) y que tienen pequeño tamaño de la unidad cristalina, a procesos que usan la CHA de unidad
- 15 cristalina pequeña como catalizador y a procesos de separación de gases que usan la CHA de unidad cristalina pequeña. El documento US 2006/115403 A1 desvela un proceso para la reducción de óxidos en una corriente de gases (por ejemplo, gases de escape de vehículos) que usa un catalizador que comprende un tamiz molecular que tiene la estructura cristalina de CHA y que tiene una relación molar superior a 50 con respecto 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,
- 20 óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de galio y mezclas de los mismos.

- Se conocen catalizadores de zeolita promovidos por metal que incluyen, entre otros, catalizadores de zeolita promovidos por hierro y promovidos por cobre, para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco. La zeolita beta promovida por hierro ha sido un catalizador para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco. Desafortunadamente, se ha encontrado que bajo condiciones hidrotérmicas agresivas, tales como reducción de NOx del escape de gases a temperaturas que superan 500 °C, la actividad de muchas zeolitas promovidas por metal empieza a disminuir. Se cree que esta disminución en la actividad es debida a la desestabilización de la zeolita tal como por
- 25 desaluminación y la posterior reducción de sitios catalíticos que contienen metal dentro de la zeolita. Para mantener la actividad global de la reducción de NOx, deben proporcionarse niveles elevados del catalizador de zeolita promovida por hierro. Como los niveles del catalizador de zeolita se elevan para proporcionar eliminación de NOx adecuada, hay una
- 30 reducción obvia en la rentabilidad del proceso para la eliminación de NOx a medida que aumentan los costes del catalizador.

Existe un deseo de preparar materiales que ofrezcan actividad de SCR a baja temperatura y/o mejorada durabilidad hidrotérmica con respecto a las zeolitas existentes, por ejemplo, materiales de catalizador que sean estables a temperaturas hasta al menos aproximadamente 650 °C y mayores.

Sumario

- 35 Los aspectos de la invención se dirigen a zeolitas que tienen la estructura cristalina de CHA (como se define por la Asociación Internacional de Zeolitas), catalizadores que comprenden tales zeolitas y a tratamientos de gases de escape que incorporan tales catalizadores. El catalizador puede ser parte de un sistema de tratamiento de gases de escape usado para tratar corrientes de gases de escape, especialmente aquellas que emanan de motores de gasolina o diesel.

- 40 Una realización de la presente invención se refiere a catalizadores de CHA de cobre y a su aplicación en sistemas de gases de escape tales como aquellos diseñados para reducir los óxidos de nitrógeno. En realizaciones específicas, se proporcionan novedosos catalizadores de chabazita de cobre que presentan SCR con NH₃ mejorada de NOx. Los catalizadores de chabazita de cobre preparados según una o más realizaciones de la presente invención proporcionan un material de catalizador que presenta excelente estabilidad hidrotérmica y alta actividad catalítica con respecto a un amplio
- 45 intervalo de temperaturas. Cuando se comparan con otros catalizadores zeolíticos que encuentran aplicación en este campo, tales como las zeolitas beta de Fe, los materiales del catalizador de CHA de cobre según realizaciones de la presente invención ofrecen actividad a baja temperatura y estabilidad hidrotérmica mejoradas.

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

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

En una realización particular, el catalizador contiene cobre intercambiado con iones y una cantidad de cobre no intercambiado suficiente para mantener el rendimiento de la conversión de NOx del catalizador en una corriente de gases de escape que contiene los óxidos de nitrógeno después del envejecimiento hidrotérmico del catalizador. En una realización, el rendimiento de la conversión de NOx del catalizador a aproximadamente 200 °C después del envejecimiento es de al menos el 90 % del rendimiento de la 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 de nido de abeja. En una o más realizaciones, el sustrato de nido de abeja comprende un sustrato de pared filtrante. En otras realizaciones, el sustrato de nido de abeja comprende un sustrato de flujo pasante. En ciertas realizaciones, al menos una porción del sustrato de flujo pasante está recubierta con CuCHA adaptada para reducir los óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente de gases que circula a través del sustrato. En una realización específica, al menos una porción del sustrato de flujo pasante está recubierta con Pt y CuCHA adaptada para oxidar el amoníaco en la corriente de gases de escape.

En realizaciones que utilizan un sustrato de pared filtrante, al menos una porción del sustrato de pared filtrante está recubierta con CuCHA adaptada para reducir los óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente de gases que circula a través del sustrato. En otras realizaciones, al menos una porción del sustrato de pared filtrante está recubierta con Pt y CuCHA adaptada para oxidar el amoníaco en la corriente de gases de escape.

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

Otros aspectos de la invención se refieren a sistemas de tratamiento de gases de escape que incorporan catalizadores del tipo descrito anteriormente. Todavía otros aspectos se refieren a un proceso para la reducción de óxidos de nitrógeno contenidos en una corriente de gases en presencia de oxígeno en el que dicho proceso comprende poner en contacto la corriente de gases con el catalizador descrito anteriormente.

Otro aspecto se refiere a un sistema de tratamiento de gases de escape que comprende una corriente de gases de escape que contiene NOx y un catalizador descrito anteriormente eficaz para la reducción catalítica selectiva de al menos un componente de NOx en la corriente de gases de escape. Todavía otro aspecto se refiere a un sistema de tratamiento de gases de escape que comprende una corriente de gases de escape que contiene amoníaco y un catalizador como se ha descrito anteriormente eficaz para destruir al menos una porción del amoníaco en la corriente de gases de escape.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una gráfica que representa la eficiencia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), consumo de amoníaco (%) y N₂O generado (ppm) del catalizador de CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparada según los procedimientos del Ejemplo 1;

la Fig. 1A es una gráfica que representa la eficiencia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), consumo de amoníaco (%) y N₂O generado (ppm) del catalizador de CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparada según los procedimientos de los Ejemplos 1 y 1A;

la Fig. 2 es una gráfica que representa la eficiencia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), consumo de amoníaco (%) y N₂O generado (ppm) del catalizador de CuCHA en función de las temperaturas de reacción, para CuCHA preparada según los procedimientos del Ejemplo 2;

la Fig. 3 es una gráfica que representa la eficiencia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), consumo de amoníaco (%) y N₂O generado (ppm) del catalizador de CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparada según los procedimientos del Ejemplo 3;

la Fig. 4 es una gráfica que representa la eficiencia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), consumo de

amoniaco (%) y N_2O generado (ppm) del catalizador de CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparada según los procedimientos del Ejemplo 4;

la Fig. 5 es una gráfica que representa los efectos de CO, propeno, n-octano y agua sobre la actividad de SCR de CuCHA a diversas temperaturas;

la Fig. 5A es una gráfica que muestra la cantidad de HC que se almacenan, liberan, depositan como coque y coque quemado por completo para una muestra probada según el Ejemplo 12A;

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

la Fig. 6 es una gráfica que representa emisiones de NH_3 , NO_x ($= NO + NO_2$), N_2O y N_2 de la salida del catalizador de AMOX, dadas como ppm basadas en átomos de nitrógeno preparado y envejecido según el procedimiento de los Ejemplos 13 y 14;

la Fig. 7 es una gráfica que representa la eficiencia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), consumo de amoniaco (%) y N_2O generado (ppm) del catalizador de CuCHA en función de las temperaturas de reacción, para CuCHA preparada según los procedimientos del Ejemplo 16;

la Fig. 8 es una gráfica que representa la eficiencia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), consumo de amoniaco (%) y N_2O generado (ppm) del catalizador de CuCHA en función de las temperaturas de reacción, para CuCHA preparada según los procedimientos del Ejemplo 17;

la Fig. 9 es una gráfica que representa la eficiencia de eliminación de los óxidos de nitrógeno (%), consumo de amoniaco (%) y N_2O generado (ppm) del catalizador de CuCHA en función de las temperaturas de reacción para CuCHA preparada según los procedimientos del Ejemplo 18;

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

la Fig. 11 es UV/VIS del Ejemplo 22 y 22A; y

la Fig. 12 es espectros de MAS RMN ^{27}Al del Ejemplo 22 y 22A, en comparación con muestras de CHA y de CHA envejecida.

Descripción detallada

Antes de describir varias realizaciones a modo de ejemplo de la invención, debe entenderse que la invención no se limita a los detalles de construcción o etapas de proceso expuestos en la siguiente descripción. La invención es capaz de otras realizaciones y de ponerse en práctica o de ser llevada a cabo de diversas formas.

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

La síntesis de las zeolitas que tienen la estructura de CHA puede llevarse a cabo según diversas técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, en una síntesis de SSZ-13 típica, una fuente de sílice, una fuente de alúmina y un agente dirigente orgánico se mezclan bajo condiciones acuosas alcalinas. Fuentes de sílice típicas incluyen diversos tipos de sílice pirogénica, sílice precipitada y sílice coloidal, además de alcóxidos de silicio. Fuentes de alúmina típicas incluyen bohemitas, pseudo-bohemitas, hidróxidos de aluminio, sales de aluminio tales como sulfato de aluminio y alcóxidos de aluminio. El hidróxido sódico normalmente se añade a la mezcla de reacción, pero no se requiere. Un agente dirigente típico para esta síntesis es el hidróxido de adamantiltrimetilamonio, aunque puede sustituirse con otras aminas y/o sales de amonio cuaternario o añadirse al último agente dirigente. La mezcla de reacción se calienta en un recipiente a presión con agitación dando el producto SSZ-13 cristalino. Temperaturas de reacción típicas están en el intervalo de 150 y 180 °C. Tiempos de reacción típicos están entre 1 y 5 días.

Al concluir 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 en aire o nitrógeno. Alternativamente, cada tratamiento de gas puede aplicarse en diversas secuencias, o pueden aplicarse mezclas de gases. Temperaturas de calcinación típicas están en el intervalo de 400 °C a 700 °C.

Pueden utilizarse catalizadores de zeolita CuCHA según una o más realizaciones de la invención en procesos catalíticos que implican condiciones de oxidación y/o hidrotérmicas, por ejemplo, a temperaturas superiores a aproximadamente 600 °C, por ejemplo, por encima de aproximadamente 800 °C y en presencia de aproximadamente 10 % de vapor de agua. Más específicamente, se ha encontrado que los catalizadores de zeolita CuCHA que han sido preparados según las realizaciones de la invención tienen elevada estabilidad hidrotérmica en comparación con las zeolitas CuY y CuBeta. Los catalizadores de zeolita CuCHA preparados según realizaciones de la invención dan actividad mejorada en la reducción catalítica selectiva de NO_x con amoniaco, especialmente cuando se opera bajo temperaturas altas de al menos

aproximadamente 600 °C, por ejemplo, aproximadamente 800 °C y mayores, y entornos de alto vapor de agua de aproximadamente el 10 % o más. CuCHA tiene alta actividad intrínseca que permite el uso de menores cantidades de material de catalizador, que a su vez debe reducir la contrapresión del sustrato de nido de abejas recubierto con revestimientos delgados de catalizadores de CuCHA. En una o más realizaciones, envejecimiento hidrotérmico se refiere a la exposición del catalizador a una temperatura de aproximadamente 800 °C en un entorno de alto vapor de agua de aproximadamente el 10 % o más, durante al menos aproximadamente 5 a aproximadamente 25 horas, y en realizaciones específicas, hasta aproximadamente 50 horas.

Las realizaciones de la presente invención también se refieren a un proceso para la reducción de NO_x en una corriente de gases de escape generada por un motor de combustión interna que utiliza catalizadores de zeolita CuCHA que tienen una relación molar de sílice con respecto a alúmina superior a aproximadamente 15 y una relación atómica de cobre con respecto a aluminio que supera aproximadamente 0,25. Otras realizaciones se refieren a catalizadores de SCR que comprenden un catalizador de zeolita CuCHA que tiene una relación molar de sílice con respecto a alúmina superior a aproximadamente 15 y una relación atómica de cobre con respecto a aluminio que supera aproximadamente 0,25, y sistemas de tratamiento de gases de escape que incorporan catalizadores de zeolita CuCHA. Todavía otras realizaciones se refieren a catalizadores de oxidación de amoníaco (AMOX) y sistemas de tratamiento de gases de escape que incorporan catalizador de AMOX que comprende un catalizador de zeolita CuCHA que tiene una relación molar de sílice con respecto a alúmina superior a aproximadamente 15 y una relación atómica de cobre con respecto a aluminio que supera aproximadamente 0,25. Según una o más realizaciones, los catalizadores y sistemas utilizan catalizadores de CuCHA que tienen cobre intercambiado con iones y cobre libre en exceso suficiente para prevenir la degradación térmica de los catalizadores cuando operan bajo temperaturas altas de al menos aproximadamente 600 °C, por ejemplo, aproximadamente 800 °C y mayores, y entornos de alto vapor de agua de aproximadamente el 10 % o más.

La experimentación ha indicado que el rendimiento mejorado de catalizadores según realizaciones de la invención está asociado a la carga de Cu. Mientras que el Cu puede intercambiarse para aumentar el nivel de Cu asociado a los sitios de intercambio en la estructura de la zeolita, se ha encontrado que es beneficioso dejar Cu sin intercambiar en forma de sal, por ejemplo, como CuSO₄ dentro del catalizador de zeolita. Tras la calcinación, la sal de cobre se descompone en 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, produciendo baja formación de N₂O cuando se usa en el tratamiento de una corriente de gases que contiene los 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.

Aunque las realizaciones de la invención no pretenden ligarse a un principio particular, se cree que las aberturas de canales relativamente pequeños de CHA no permiten que hidrocarburos (HC) de gran peso molecular típicos del combustible diesel entren y se adsorban dentro de la estructura de CuCHA. A diferencia de otras zeolitas como Beta o ZSM5, los catalizadores de CHA preparados según las realizaciones de la invención tienen una afinidad relativamente baja para adsorber estas especies de HC de gran peso molecular. Esto es una propiedad beneficiosa para su uso en catalizadores de reducción catalítica selectiva (SCR).

En sistemas que utilizan un catalizador SCR aguas abajo de uno de oxidación de diesel (DOC), las propiedades de los catalizadores de CuCHA proporcionan uno o más resultados beneficiosos según realizaciones de la invención. Durante el arranque y la operación a baja temperatura prolongada, el catalizador SCR solo o uno de oxidación de diesel (DOC) o DOC y filtro de hollín catalizado (CSF) aguas arriba del SCR de CuCHA no se activan completamente para oxidar los HC. Según una o más realizaciones, debido a que el catalizador SCR de CuCHA no está influido por los HC a baja temperatura, sigue siendo activo durante un intervalo más amplio de la ventana de operación a baja temperatura. Según una o más realizaciones, baja temperatura se refiere a temperaturas de aproximadamente 250 °C y menores.

Según una o más realizaciones, los catalizadores de CuCHA operan dentro de una ventana de temperatura baja. Con el tiempo, en un sistema de tratamiento de gases de escape que tiene un pre-catalizador de DOC aguas abajo del motor, seguido de un catalizador SCR y un CSF, o un pre-catalizador DOC aguas arriba de un CSF y SCR, el DOC tenderá a activarse para tanto encendido a baja temperatura como combustión de combustible de HC. En tales sistemas es beneficioso si el catalizador SCR puede mantener su capacidad para operar a temperaturas bajas. Como los catalizadores de oxidación perderán su capacidad para oxidar NO a NO₂, es útil proporcionar un catalizador SCR que pueda tratar el NO tan eficazmente como el NO₂. Los catalizadores de CuCHA producidos según realizaciones de la invención tienen la capacidad de reducir el NO con NH₃ a temperaturas bajas. Este atributo puede potenciarse mediante la adición de Cu sin intercambiar al catalizador de zeolita.

Según realizaciones de la invención, el catalizador SCR puede estar en forma de partículas de catalizador auto-portante o como un monolito de nido de abeja formado de la composición de catalizador SCR. Sin embargo, en una o más realizaciones de la invención, la composición de catalizador SCR está dispuesta como un revestimiento delgado o como una combinación de revestimientos delgados sobre un sustrato cerámico o metálico, por ejemplo, un sustrato de flujo pasante de nido de abeja.

En una realización específica de un sistema de tratamiento de emisiones, el catalizador SCR se forma a partir de un material de zeolita CHA intercambiada con Cu que tiene cobre libre, además de cobre intercambiado con iones.

Cuando se deposita sobre los sustratos de monolito de nido de abeja, tales composiciones de catalizador SCR se depositan a una concentración de al menos aproximadamente $0,5 \text{ g/in}^3$ ($0,0305 \text{ g/cm}^3$), por ejemplo, aproximadamente $1,3 \text{ g/in}^3$ ($0,0793 \text{ g/cm}^3$), aproximadamente $2,4 \text{ g/in}^3$ ($0,1464 \text{ g/cm}^3$) o mayor para garantizar que se logre la reducción de NOx deseada y para asegurar la adecuada durabilidad del catalizador durante el uso prolongado.

El término catalizador "SCR" 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 los óxidos de nitrógeno con un reductor para reducir los óxidos de nitrógeno. "Reductor" o "agente reductor" también se usan ampliamente en el presente documento para significar cualquier producto químico o compuesto que tiende a reducir NOx a temperatura elevada. En realizaciones específicas, el agente reductor es amoníaco, específicamente un precursor de amoníaco, es decir, urea y el SCR es un SCR reductor de nitrógeno. Sin embargo, según un alcance más amplio de la invención, el reductor podría incluir combustible, particularmente combustible diesel y fracciones del mismo, además de cualquier hidrocarburo e hidrocarburos oxigenados denominados conjuntamente un reductor de HC.

SUSTRATOS

Las composiciones de catalizador están dispuestas sobre un sustrato. El sustrato puede ser cualquiera de aquellos materiales normalmente usados para preparar catalizadores, y normalmente comprenderá una estructura de nido de abeja cerámica o de metal. Puede emplearse cualquier sustrato adecuado, tal como un sustrato monolítico del tipo que tiene pasajes de flujo de gas paralelos finos que se extienden a su través desde una cara de entrada o de salida del sustrato, de forma que los pasajes están abiertos al flujo de fluidos a su través (denominados sustratos de flujo pasante de nido de abeja). Los pasajes, que son trayectorias esencialmente rectas desde su entrada de fluido hasta su salida de fluido, están definidos por paredes sobre las que el material catalítico está dispuesto como un revestimiento delgado de manera que los gases que circulan a través de los pasajes se ponen en contacto con el material catalítico. Los pasajes de flujo del sustrato monolítico son canales de paredes delgadas, que pueden ser de cualquier forma y tamaño en sección transversal adecuada tal como trapezoidal, rectangular, cuadrada, sinusoidal, hexagonal, ovalada, circular, etc. Tales estructuras pueden contener de aproximadamente 60 a aproximadamente 400 o más aberturas de entrada de gas (es decir, células) por pulgada cuadrada (de aproximadamente 9,3 a aproximadamente 62,0 o más aberturas de entrada de gas (es decir, células) por centímetro cuadrado) de sección transversal.

El sustrato también puede ser un sustrato de filtro de pared filtrante, en el que los canales están alternamente bloqueados, permitiendo que una corriente gaseosa entre en los canales desde una dirección (dirección de entrada), pase a través de las paredes del canal y salga de los canales desde la otra dirección (dirección de salida). La composición del catalizador de AMOX y/o SCR puede recubrirse sobre el filtro de flujo pasante o de pared filtrante. Si se utiliza un sustrato de pared filtrante, el sistema resultante podrá eliminar materia en partículas junto con contaminantes gaseosos. El filtro de pared filtrante puede estar hecho de materiales comúnmente conocidos 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 pared filtrante dependerá de las propiedades del sustrato tales como la porosidad y el espesor de pared, y normalmente será inferior a la carga sobre un sustrato de flujo pasante.

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

Los sustratos útiles para los catalizadores de realizaciones de la presente invención también pueden ser de naturaleza metálica y estar compuestos de uno o más metales o aleaciones de metales. Los sustratos metálicos pueden emplearse en diversas formas tales como hoja corrugada o forma monolítica. Soportes metálicos adecuados incluyen los metales resistentes al calor y las aleaciones de metales tales como titanio y acero inoxidable, además de otras aleaciones en las que el hierro es un componente considerable o principal. Tales aleaciones pueden contener uno o más de níquel, cromo y/o aluminio, y la cantidad total de estos metales puede comprender ventajosamente al menos 15 % en peso de la aleación, 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 pequeñas cantidades o cantidades traza de uno o varios 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 superiores, para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones, formando una capa de óxido sobre las superficies de los sustratos. Tal oxidación inducida a alta temperatura puede potenciar la adherencia del soporte de óxido metálico refractario y promover catalíticamente los componentes de metal al sustrato.

En realizaciones alternativas, una o ambas de las composiciones de catalizador de CuCHA pueden depositarse sobre un sustrato de espuma de células abiertas. Tales sustratos son muy conocidos en la técnica, y normalmente se forman de materiales cerámicos o metálicos refractarios.

Preparación del revestimiento delgado

Según una o más realizaciones, pueden prepararse revestimientos delgados de CuCHA usando un aglutinante. Según una o más realizaciones, el uso de un aglutinante de ZrO_2 derivado de un precursor adecuado tal como acetato de circonilo o cualquier otro precursor de circonio adecuado tal como nitrato de circonilo. En una realización, el aglutinante de acetato de circonilo proporciona un recubrimiento catalítico que permanece homogéneo e intacto después del envejecimiento térmico, por ejemplo, cuando el catalizador se expone a temperaturas altas de al menos aproximadamente 600 °C, por ejemplo, aproximadamente 800 °C y superiores, y entornos de alto vapor de agua de aproximadamente el 10 % o más. El mantener el revestimiento delgado intacto es beneficioso debido a que el recubrimiento suelto o libre podría taponar el CSF aguas abajo haciendo que aumente la contrapresión.

Según una o más realizaciones, pueden usarse catalizadores de 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 SCR. Como se trata en la patente de Estados Unidos de cesión común nº 5.516.497, una corriente gaseosa que contiene oxígeno, los óxidos de nitrógeno y amoníaco puede pasarse secuencialmente a través del primer y segundo catalizadores, favoreciendo el primer catalizador la reducción de los óxidos de nitrógeno y favoreciendo el segundo catalizador la oxidación u otra descomposición del amoníaco en exceso. Como se describe en la patente de Estados Unidos nº 5.516.497, el primer catalizador pueden ser un catalizador SCR que comprende una zeolita y el segundo catalizador puede ser un catalizador de AMOX que comprende una zeolita.

Como se conoce en la técnica, para reducir las emisiones de los óxidos de nitrógeno de los gases de chimenea y de escape, se añade amoníaco a la corriente gaseosa que contiene los óxidos de nitrógeno y entonces la corriente gaseosa se pone en contacto con un catalizador adecuado a temperaturas elevadas con el fin de catalizar la reducción de los 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 de gas o de aceite, también contienen frecuentemente inherentemente cantidades sustanciales de oxígeno. Un gas de escape típico de un motor de turbina contiene de aproximadamente el 2 al 15 por ciento en volumen de oxígeno y de aproximadamente 20 a 500 partes por millón en volumen de los óxidos de nitrógeno, comprendiendo los últimos normalmente una mezcla de NO y NO_2 . Normalmente, hay suficiente oxígeno presente en la corriente gaseosa 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 bajo contenido de oxígeno, puede introducirse un gas que contiene oxígeno, normalmente aire, entre la primera zona de catalizador y la segunda zona de catalizador, con el fin de asegurar que esté presente oxígeno adecuado en la segunda zona de catalizador para la oxidación del amoníaco residual o en exceso.

Se han usado zeolitas promovidas por metal para promover la reacción del amoníaco con los óxidos de nitrógeno para formar nitrógeno y H_2O selectivamente con respecto a la reacción de competición de oxígeno y amoníaco. Por tanto, la reacción catalizada de amoníaco y óxidos de nitrógeno se denomina algunas veces la reducción catalítica selectiva ("SCR") de los óxidos de nitrógeno o, como algunas veces en el presente documento, simplemente el "proceso SCR". Teóricamente, sería deseable en el proceso SCR proporcionar amoníaco superior a la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar completamente con los óxidos de nitrógeno presentes, tanto para favorecer la conducción de la reacción hasta la completitud como para ayudar a vencer la mezcla inadecuada del amoníaco en la corriente gaseosa. Sin embargo, en la práctica, normalmente no se proporciona amoníaco en exceso significativo con respecto a tal cantidad estequiométrica debido a que la descarga de amoníaco sin reaccionar del catalizador a la atmósfera ocasionaría por sí misma un problema de contaminación del aire. Tal descarga de amoníaco sin reaccionar puede producirse incluso en casos en los que el amoníaco está presente solo en una cantidad estequiométrica o inferior a la estequiométrica, como resultado de reacción incompleta y/o mala mezcla del amoníaco en la corriente gaseosa, produciendo la formación en su interior de canales de alta concentración de amoníaco. Tal canalización es de preocupación particular si se utilizan catalizadores que comprenden soportes monolíticos de tipo nido de abeja que comprenden cuerpos refractarios que tienen una pluralidad de trayectorias de flujo de gas paralelas finas que se extienden a su través debido a que, a diferencia del caso de lechos de catalizador en partículas, no hay oportunidad de mezcla de gases entre los canales.

Según realizaciones de la presente invención, pueden formularse catalizadores de CuCHA para favorecer tanto (1) el proceso SCR, es decir, la reducción de los óxidos de nitrógeno con amoníaco para formar nitrógeno y H_2O , como (2) la oxidación del amoníaco con oxígeno para formar nitrógeno y H_2O , adaptándose la selectividad del catalizador controlando el contenido de Cu de la zeolita. La patente de Estados Unidos nº 5.516.497 enseña niveles de carga de hierro y de cobre sobre zeolitas distintas de CHA de cobre para obtener selectividad para una reacción de SCR y selectividad del catalizador para la oxidación del amoníaco por oxígeno a costa del proceso de SCR, mejorándose así la eliminación del amoníaco. Según realizaciones de la invención, la carga de cobre de CuCHA puede adaptarse para obtener selectividad por reacciones de SCR y oxidación del amoníaco por oxígeno y para proporcionar sistemas de tratamiento de gases de escape que utilizan ambos tipos de catalizador.

Los principios anteriores se utilizan proporcionando un catalizador escalonado o de dos zonas en el que una primera zona de catalizador con carga de cobre sobre una zeolita, que promueve la SCR, seguido de una segunda zona de catalizador que comprende una zeolita que tiene sobre ella carga de cobre y/o un componente de metal precioso que promueve la oxidación de amoníaco. Así, la composición del catalizador resultante tiene una primera zona (aguas arriba) que favorece la reducción de los óxidos de nitrógeno con amoníaco y una segunda zona (aguas abajo) que favorece la oxidación del amoníaco. De esta forma, cuando el amoníaco está presente en exceso de la cantidad estequiométrica, tanto a través de la sección transversal de flujo de la corriente gaseosa que está tratándose como en canales localizados de alta concentración de amoníaco, la oxidación del amoníaco residual por oxígeno se favorece por la zona de catalizador aguas abajo o segunda zona de catalizador. Así se reduce o elimina la cantidad de amoníaco en la corriente gaseosa descargada del catalizador. La primera zona y la segunda zona pueden estar sobre un único sustrato de catalizador o sobre sustratos separados.

Se ha demostrado que un revestimiento delgado de CuCHA que contiene un metal precioso, por ejemplo, Pt, proporciona un catalizador de AMOX. Se espera que no solo se destruya amoníaco en el gas que circula a través del catalizador, sino que haya eliminación continuada de NOx por conversión en N₂. En una realización específica, la zeolita tiene una relación de SiO₂/Al₂O₃ de aproximadamente 15 a aproximadamente 256 y una relación de Al/M entre 2 y 10, en la que M representa el Cu total y metal precioso. En una realización, el metal precioso comprende platino y el contenido de platino está entre el 0,02 % y el 1,0 % en peso del catalizador, y la carga de la pieza es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 g/in³ (de aproximadamente 0,0305 a aproximadamente 0,3050 g/cm³).

Según una o más realizaciones de la invención, los catalizadores SCR de CuCHA pueden disponerse sobre un filtro de pared filtrante o filtro de hollín catalizado. Los revestimientos delgados de CuCHA pueden recubrirse sobre un filtro poroso para proporcionar la combustión de hollín, funciones de SCR y de AMOX.

En una o más realizaciones de la presente invención, el catalizador comprende un componente de metal precioso, es decir, un componente de metal del grupo del platino. Por ejemplo, como se observa anteriormente, los catalizadores de AMOX incluyen normalmente un componente de platino. Componentes de metal precioso adecuados incluyen platino, paladio, rodio y mezclas de los mismos. Los varios componentes (por ejemplo, CuCHA y componente de metal precioso) del material de catalizador pueden aplicarse al miembro de soporte refractario, es decir, el sustrato, como una mezcla de dos o más componentes o como componentes individuales en etapas secuenciales de un modo que serán rápidamente evidentes para aquellos expertos en la materia de la fabricación de catalizadores. Como se ha descrito anteriormente y en los ejemplos, un procedimiento típico de fabricación de un catalizador según una realización de la presente invención es proporcionar el material de catalizador como recubrimiento o capa de revestimiento delgado sobre las paredes de los pasajes de flujo de gas de un miembro de soporte adecuado. Esto puede llevarse a cabo impregnando un material de soporte de óxido metálico refractario de partículas finas, por ejemplo, alúmina gamma, con uno o más componentes de metal catalítico tales como un compuesto de metal precioso, es decir, grupo del platino, u otros metales nobles o metales base, secando y calcinando las partículas de soporte y formando una suspensión acuosa de estas partículas. Las partículas de la chabazita de cobre a granel pueden incluirse en la suspensión. La alúmina activada puede estabilizarse térmicamente antes de que los componentes catalíticos se dispersen sobre ella, como es muy conocido en la técnica, impregnándola con, por ejemplo, una disolución de una sal de bario soluble, lantano, circonio, metal de las tierras raras u otro precursor de estabilizador adecuado, y después de esto 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 metálico estabilizador disperso sobre la alúmina. Los catalizadores metálicos base también pueden haberse impregnado opcionalmente en la alúmina activada, por ejemplo, impregnando una disolución de un nitrato de metal base en las partículas de alúmina y calcinándolas para proporcionar un óxido metálico base dispersado en las partículas de alúmina.

El soporte puede entonces sumergirse en la suspensión de alúmina activada impregnada y el exceso de suspensión se elimina para proporcionar un fino recubrimiento de la suspensión sobre las paredes de los pasajes de flujo de gas del soporte. Entonces, el soporte recubierto se seca y se calcina para proporcionar un recubrimiento adherente del componente catalítico y, opcionalmente, el material de CHA de cobre, a las paredes de los pasajes del mismo. Pueden proporcionarse una o más capas adicionales al soporte. Después de aplicar cada capa, o después de aplicar un número de capas deseadas, el soporte se seca entonces y se calcina para proporcionar un miembro de catalizador acabado según una realización de la presente invención.

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

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 CuCHA preparados según realizaciones de la presente invención son muy adecuados para tratar el gas de escape de motores, que incluyen motores diesel.

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

Ejemplo 1

Se preparó un catalizador en polvo de CuCHA mezclando 100 g de CHA en forma de NH_4^+ , que tenía una relación molar de sílice/alúmina de 30, con 400 ml de una disolución de sulfato de cobre (II) de 1,0 M. El pH se ajustó 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 cobre agitando la suspensión a 80 °C durante 1 hora. A continuación, la mezcla resultante se filtró, se lavó con 800 ml de agua desionizada en tres porciones hasta que el filtrado fue claro e incoloro, que indicó que sustancialmente no quedó cobre soluble o libre en la muestra, y la muestra lavada se secó a 90 °C. Se repitió una vez el proceso anterior, que incluye intercambio iónico, filtración, lavado y secado.

A continuación, el producto de CuCHA resultante se calcinó a 640 °C en aire durante 6 horas. El catalizador de CuCHA obtenido comprendió CuO al 2,41 % en peso, como se ha determinado por análisis de ICP. Se preparó una suspensión de CuCHA mezclando 90 g de CuCHA, como se ha descrito anteriormente, con 215 ml de agua desionizada. La mezcla se molió con bolas. Se añadieron 15,8 g de acetato de circonio en ácido acético diluido (que contenía 30 % de ZrO_2) a la suspensión con agitación.

La suspensión se recubrió sobre núcleos cerámicos celulares de 1" de D x 3" de L, que tenían una densidad celular de 400 cpsi (células por pulgada cuadrada) (62 células por centímetro cuadrado) y un espesor de pared de 6,5 milésimas de pulgada. Los núcleos recubiertos se secaron a 110 °C durante 3 horas y se calcinaron a 400 °C durante 1 hora. Se repitió una vez el proceso de recubrimiento para obtener una carga de revestimiento delgado objetivo de 2,4 g/in³ (0,1464 g/cm³).

Se midió la eficiencia y selectividad de la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno de un núcleo de catalizador nuevo añadiendo una mezcla de gas de alimentación de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH_3 , 10 % de O_2 , 5 % de H_2O , equilibrada con N_2 , a un reactor en estado estacionario que contenía un núcleo de catalizador de 1" de D x 3" de L. La reacción se llevó 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 hidrotérmica del catalizador por envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador en presencia de 10 % de H_2O a 800 °C durante 50 horas, seguido de medición de la eficiencia y selectividad de SCR de los óxidos de nitrógeno por el mismo proceso que se explica resumidamente anteriormente para la evaluación de SCR sobre un núcleo de catalizador nuevo.

La Figura 1 es una gráfica que muestra la conversión de NOx y producción o formación de N_2O frente a la temperatura para esta muestra. Estos resultados se resumen en la Tabla 1. Esta muestra, que no contuvo cobre soluble antes de la calcinación como se indica por el color del filtrado descrito anteriormente, no mostró resistencia potenciada al envejecimiento térmico.

Ejemplo 1A

A la suspensión de recubrimiento del Ejemplo 1 se añadió sulfato de cobre pentahidratado para llevar el nivel de CuO total al 3,2 %. La suspensión se recubrió sobre monolito y se envejeció y se probó para NOx de SCR como se explica resumidamente anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que el monolito se calcinó a 640 °C. El rendimiento catalítico se comparó con el Ejemplo 1 en la Figura 1A. La adición de sulfato de cobre a la suspensión de recubrimiento mejoró significativamente la estabilidad hidrotérmica y la actividad a baja temperatura.

Ejemplo 2

Se preparó un catalizador en polvo de CuCHA mezclando 17 kg de CHA en forma de NH_4^+ , que tenía una relación molar de sílice/alúmina de 30, con 68 l de una disolución de sulfato de cobre (II) de 1,0 M. El pH se ajustó 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 cobre agitando la suspensión a 80 °C durante 1 hora. A continuación, la mezcla resultante se filtró y se secó al aire. Se repitió una vez el proceso anterior, que incluye intercambio iónico y filtrado. A continuación, la torta de filtración húmeda se volvió a suspender en 40 l de agua desionizada, seguido de filtración y secado a 90 °C. A continuación, el producto de CuCHA resultante se calcinó a 640 °C en aire durante 6 horas. El catalizador de CuCHA obtenido comprendió CuO al 2,75 % en peso.

La preparación de suspensión, recubrimiento y evaluación del NOx de SCR fueron los mismos que se han explicado resumidamente para el Ejemplo 1. Este ejemplo contuvo cobre libre, y presentó estabilidad hidrotérmica mejorada en comparación con el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se preparó catalizador de CuCHA que comprendía 3,36 % de CuO en peso por el mismo proceso que aquel en el

Ejemplo 2, seguido de una impregnación de humedad incipiente.

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

- 5 La preparación de suspensión, recubrimiento y evaluación del NO_x de SCR son los mismos que se han explicado resumidamente anteriormente para el Ejemplo 1. Como se muestra en la Figura 3, la muestra que contiene más cobre no intercambiado presentó mayor actividad a baja temperatura, además de estabilidad hidrotérmica.

Ejemplo 4

- 10 Se preparó catalizador de CuCHA que comprendía 3,85 % de CuO en peso por un proceso de impregnación de humedad incipiente solo. Se impregnó una disolución de sulfato de cobre que comprendía 18,3 g de sulfato de cobre pentahidratado y 168 ml de agua desionizada sobre 140 g de CHA en forma de NH₄⁺, que tenía una relación molar de sílice/alúmina de 30. A continuación, la muestra impregnada se secó a 90 °C y se calcinó a 640 °C durante 6 horas.

- 15 La preparación de suspensión, recubrimiento y evaluación del NO_x de SCR son los mismos que se han explicado resumidamente anteriormente para el Ejemplo 1. Como se muestra en la Fig. 4, el Ejemplo 4 presentó una disminución en el rendimiento entre 350 °C y 450 °C después del envejecimiento hidrotérmico.

Ejemplo 5

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

- 20 La preparación de suspensión, recubrimiento y evaluación del NO_x de SCR son los mismos que se han explicado resumidamente anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que no se midió la estabilidad hidrotérmica.

Ejemplo 6

- 25 Se preparó un catalizador en polvo de CuCHA mezclando 0,2 g de CHA en forma de NH₄⁺, que tenía una relación molar de sílice/alúmina de 15, con 16 ml de una disolución de sulfato de cobre (II) de 25 mM. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la CHA en forma de NH₄⁺ y los iones cobre agitando la suspensión a 80 °C durante 1 hora. A continuación, la mezcla resultante se filtró, se lavó con agua desionizada y se secó a 90 °C. Se repitió una vez el proceso anterior, que incluye intercambio iónico, filtración, lavado y secado. A continuación, el producto de CuCHA resultante se calcinó a 540 °C en aire durante 16 horas. El catalizador de CuCHA obtenido comprendió CuO al 4,57 % en peso.

El polvo de catalizador se envejeció hidrotérmicamente en presencia de 10 % de H₂O a 800 °C durante 50 horas, seguido de medición de la eficiencia de SCR de los óxidos de nitrógeno.

- 30 Se evaluó el rendimiento del catalizador usando un reactor catalítico de microcanales que contenía un lecho de aproximadamente 12,6 mm³ de catalizador. La velocidad de flujo (temperatura y presión estándar) de 500 cc/min de reactantes, que consiste en 500 ppm de NO_x, 500 ppm de NH₃, 10 % de O₂, 5 % de H₂O, equilibrado con He, más 25 cc/min de corriente se pasó sobre el lecho a diversas temperaturas (200, 250, 300, 350, 400, 450 y 500 °C) para determinar la reactividad del catalizador. La conversión de NO_x se determinó por 100*(NO_x alimentado - NO_x salida)/(NO_x alimentado) usando un analizador de espectros de masas.

Ejemplo 7

Se preparó catalizador en polvo de CuCHA que comprendía 2,94 % de CuO en peso por el mismo proceso que aquel en el Ejemplo 6, que incluye intercambio iónico, filtrado, lavado, secado, calcinaciones y envejecimiento hidrotérmico, excepto que la relación molar de sílice/alúmina fue 30 y que el proceso de intercambio iónico se repitió 4 veces.

- 40 La evaluación del NO_x de SCR es la misma que se ha explicado resumidamente anteriormente para el Ejemplo 6.

Ejemplo 8

Se preparó catalizador en polvo de CuCHA que comprendía 0,45 % de CuO en peso por el mismo proceso que aquel en el Ejemplo 6, que incluye intercambio iónico, filtrado, lavado, secado, calcinaciones y envejecimiento hidrotérmico, excepto que la relación molar de sílice/alúmina fue 50.

- 45 La evaluación del NO_x de SCR es la misma que se ha explicado resumidamente anteriormente para el Ejemplo 6.

Ejemplo 9

Se preparó un catalizador en polvo de CuCHA mezclando 15,0 g de CHA en forma de NH_4^+ , que tenía una relación molar de sílice/alúmina de 256, con 61 ml de una disolución de sulfato de cobre (II) de 0,64 M. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la CHA en forma de NH_4^+ y los iones cobre agitando la suspensión a 80 °C durante 1 hora. A continuación, la mezcla resultante se filtró, se lavó con agua desionizada y se secó a 90 °C. Se repitió 4 veces el proceso anterior, que incluye intercambio iónico, filtración, lavado y secado. A continuación, el producto de CuCHA resultante se calcinó a 540 °C en aire durante 16 horas. El catalizador de CuCHA obtenido comprendió CuO al 2,63 % en peso.

El envejecimiento hidrotérmico y la evaluación del NO_x de SCR fueron los mismos que se han explicado resumidamente anteriormente para el Ejemplo 6.

Ejemplo comparativo 10

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

Se preparó un catalizador en polvo de Cu/Y mezclando 500 g de zeolita Y en forma de NH_4^+ , que tenía una relación molar de sílice/alúmina de ~5, con 2500 ml de una disolución de sulfato de cobre (II) de 0,1 M. El pH fue entre 2,9 y 3,3. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la zeolita Y en forma de NH_4^+ y los iones cobre agitando la suspensión a 80 °C durante 1 hora. A continuación, la mezcla resultante se filtró, se lavó con agua desionizada y se secó a 90 °C. Se repitió el proceso anterior, que incluye intercambio iónico, filtración, lavado y secado, durante un total de 5 intercambios en los que el pH fue similar a antes. El producto de zeolita Y de Cu resultante se calcinó entonces a 640 °C en aire durante 16 horas. El catalizador de zeolita Y de Cu obtenido comprendió CuO al 4,60 % en peso.

La suspensión de Cu/Y se preparó mezclando 200 g de Cu/Y, como se ha descrito anteriormente, con 400 ml de agua desionizada. La mezcla se molió pasando dos veces a través de un Eigermill para obtener una suspensión que comprendía 90 % de partículas más pequeñas de 8 μm . Se añadieron 8,7 g de acetato de circonio en ácido acético diluido (que contenía 30 % de ZrO_2) a la suspensión con agitación.

La suspensión se recubrió sobre núcleos cerámicos celulares de 1" de D x 3" de L, que tenía una densidad celular de 400 cpsi (células por pulgada cuadrada) (62 células por centímetro cuadrado) y un espesor de pared de 6,5 milésimas de pulgada (0,1651 mm). Se requirieron dos revestimientos para obtener una carga de revestimiento delgado objetivo de 1,6 g/in³ (0,0976 g/cm³). Los núcleos recubiertos se secaron a 90 °C durante 3 horas, y los núcleos se calcinaron a 450 °C durante 1 hora después de la segunda etapa de secado.

El envejecimiento hidrotérmico y la evaluación de SCR son los mismos que se han explicado resumidamente en el Ejemplo 1, excepto que el envejecimiento se realizó a 750 °C durante 25 horas.

Ejemplo comparativo 11

Se preparó un catalizador en polvo de Cu/Beta cuya relación molar de sílice/alúmina es 35 usando un procedimiento similar a la muestra preparada en el Ejemplo 10. El envejecimiento hidrotérmico y la evaluación de SCR son los mismos que se han explicado resumidamente en el Ejemplo 1.

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	Relación atómica de Cu/Al	% de CuO	Conversión de NO_x (%)				Producción de N_2O , ppm	
			210 °C, nuevo	210 °C, envejecido	460 °C, nuevo	460 °C, envejecido	460 °C, nuevo	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

(continuación)

Ejemplo	Relación atómica de Cu/Al	% de CuO	Conversión de NO _x (%)				Producción de N ₂ O, ppm	
			210 °C, nuevo	210 °C, envejecido	460 °C, nuevo	460 °C, envejecido	460 °C, nuevo	460 °C, envejecido
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 debido al envejecimiento hidrotérmico.

- 5 La Tabla 2 muestra la conversión de NO_x normalizada para los Ejemplos 6-9, que contuvieron relaciones molares de SiO₂/Al₂O₃ y relaciones atómicas de Cu/Al variables. El Ejemplo 7 presentó el mejor rendimiento. Aunque el rendimiento de los Ejemplos 6, 8 y 9 no fue óptimo, debe observarse que cada uno de los ejemplos se envejeció a una temperatura bastante alta de 800 °C. No todos los catalizadores experimentarán tales altas temperaturas, y se cree que las muestras envejecidas a menores temperaturas presentarían rendimiento aceptable a una relación de sílice/alúmina aceptable más
- 10 ancha. Por ejemplo, en un sistema de tratamiento de gases de escape que tiene un catalizador SCR aguas abajo de un filtro de hollín catalizado, el SCR normalmente se expondría a altas temperaturas, por ejemplo, que superan aproximadamente 700 °C. Si el SCR se dispone sobre el CSF, el SCR puede experimentar temperaturas de hasta aproximadamente 800 °C, o mayores. Según las realizaciones de la presente invención, se proporciona mayor flexibilidad en la localización de un catalizador tal como un catalizador SCR en un sistema de tratamiento de gases de escape debido
- 15 a que los catalizadores de CuCHA presentan estabilidad hidrotérmica mejorada en comparación con otros tipos de materiales de zeolita. Se esperaría que muestras que tienen un intervalo de relación de sílice con respecto a alúmina entre aproximadamente 15 y 256 que experimentan temperaturas operacionales por debajo de aproximadamente 800 °C presentaran conversión de NO_x a baja temperatura aceptable. Así, según realizaciones de la invención, las relaciones 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 extremo del intervalo menor de aproximadamente 10, 20,
- 20 aproximadamente 25 y aproximadamente 30, y un extremo del intervalo mayor de 150, 100, 75, 50 y 40 están dentro del alcance de la invención.

Tabla 2

Ejemplo	Relación molar de SiO ₂ /Al ₂ O ₃	% de CuO	Relación atómica de Cu/Al	Conversión de NO _x , 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

25 Ejemplo 12 estudio de inhibición de CuCHA:

- Las muestras probadas en este ejemplo se prepararon del siguiente modo. Se preparó un catalizador en polvo de CuCHA mezclando 250 g de CHA en forma de NH₄⁺, que tenía una relación molar de sílice/alúmina de 30, con 2,0 l de una disolución de sulfato de cobre (II) de 0,1 M. El pH se ajustó a 3,0 a 3,4 con ácido nítrico. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la CHA en forma de NH₄⁺ y los iones cobre agitando la suspensión a 80 °C durante 1 hora. A
- 30 continuación, la mezcla resultante se filtró, se lavó con agua desionizada y se secó a 90 °C. Se repitió durante un total de 5 veces el proceso anterior, que incluye intercambio iónico, filtración, lavado y secado. A continuación, el producto de CuCHA resultante se calcinó a 640 °C en aire durante 16 horas. El catalizador de CuCHA obtenido comprendió CuO al 3,68 % en peso.

Se investigó el impacto del CO, propeno, n-octano y agua sobre la actividad de SCR de CuCHA a temperaturas de 170,

200, 250, 300 y 350 °C. Se probaron núcleos de catalizador en una mezcla de escape de diesel simulada. Las principales concentraciones de gas fueron las siguientes: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 10 % de CO₂, 10 % de O₂. Los siguientes componentes se añadieron secuencialmente para investigar el efecto sobre la conversión de NOx: 5 % de H₂O, 300 ppm de C₃H₆ como C1, 600 ppm de C₃H₆ como C1, 100 ppm de octano como C1 y 500 ppm de CO. La velocidad espacial de los experimentos se fijó a 142.000 h⁻¹. Se dejó que la reacción alcanzara el estado estacionario a 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 análisis de gases de NO, NO₂, N₂O, NH₃, CO₂, CO, C₃H₆ y H₂O usando un MKS 2030 MultiGas FTIR ejecutando a ,5 cm⁻¹ de resolución.

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

Ejemplo 12A

20 ENSAYO DE ALMACENAMIENTO/LIBERACIÓN DE HC:

GASES Y APARATO:

Se envejeció primero un núcleo de catalizador de CuCHA recubierto sobre un monolito cerámico (400 cpsi (62 células por centímetro cuadrado) /6 milésimas de pulgada (0,1524 mm)) que presentaba una sección transversal de 144 células abiertas y 1" de longitud durante 50 h a 800 °C en 10 % de H₂O, 10 % de O₂, resto nitrógeno. Posteriormente, el catalizador se dispuso en un reactor de laboratorio. El catalizador se expuso a una mezcla de gases que comprendía 4 % de H₂O, 14 % de O₂, 100 ppm de NO, resto N₂, y se calentó a 100 °C. Después de la estabilización de la temperatura a 100 °C, se añadió una mezcla de tolueno y octano mediante controlador de flujo másico de manera que se lograra una concentración diana de 100 ppm de C1 como octano y 100 ppm de C1 como tolueno a una velocidad espacial total de 104 kh⁻¹. El gas efluente se condujo sobre una cámara de postcombustión que comprendía un catalizador de oxidación basado en Pt/alúmina y se mantuvo a una temperatura constante de 600 °C. Cualquier emisión de hidrocarburo que incluye productos de oxidación parcial y CO que pudiera formarse sobre el catalizador de CuCHA se oxidará a CO₂ cuando pase sobre la cámara de postcombustión. El efluente de CO₂ de la cámara de postcombustión se monitoriza por un analizador de IR de CO₂. En paralelo, una corriente retrógrada del efluente del catalizador de CuCHA que bordea la cámara de postcombustión se ha analizado por un analizador de FID-HC.

35 PROTOCOLO DE ENSAYO:

Después de la estabilización del catalizador de CuCHA a 100 °C en una mezcla de 4 % de H₂O, 14 % de O₂, 100 ppm de NO, resto N₂, se introdujo la mezcla de hidrocarburos de octano y tolueno. Durante 10 min, la temperatura del catalizador se mantuvo a 100 °C. Durante este periodo, los HC se almacenan sobre el catalizador, que conduce a una señal de salida de la cámara de postcombustión de CO₂ por debajo de la concentración de entrada de HC. Después del periodo de almacenamiento, la temperatura se eleva linealmente de 100 °C a 600 °C a una rampa de 20 °C/min. La señal de la cámara de postcombustión de CO₂ aumenta bruscamente, que es debido a una liberación de los HC almacenados del catalizador. Tras completarse la desorción, la señal de CO₂ vuelve al valor inicial (=concentración de gas de alimentación). A medida que aumenta la temperatura, una pequeña disminución del CO₂ de salida de la cámara de postcombustión por debajo del nivel del gas de alimentación indica un segundo tipo de eliminación de HC que es debida a la deposición de depósitos carbonáceos formados a partir de tolueno y octano sobre el catalizador. A medida que aumenta adicionalmente la temperatura, cualquier depósito carbonáceo formado se quemará completamente y producirá una elevada señal de salida de la cámara de postcombustión de CO₂. Después de completarse la combustión completa de los depósitos carbonáceos, la señal de la cámara de postcombustión de CO₂ volverá con el tiempo a su valor inicial.

ANÁLISIS DE DATOS:

La señal de la cámara de postcombustión de CO₂ se evaluó cuantitativamente con el fin de determinar la cantidad de HC que se almacenan, liberan, depositan como coque y coque quemado por completo. Se usaron las intersecciones correspondientes de la traza de CO₂ de salida de la cámara de postcombustión mostradas en la Fig. 5A con la concentración de gas de alimentación de HC 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 expresa como mg de HC basados en la relación promedio de C:H de los HC de la corriente de alimentación.

RESULTADOS:

- Este experimento se llevó a cabo con catalizadores de SCR de Cu-Y (después de envejecer durante 25 h a 750 °C en 10 % de H₂O, 10 % de O₂, resto N₂) y Fe-Beta (después de envejecer durante 50 h a 800 °C en 10 % de H₂O, 10 % de O₂, resto N₂) del mismo volumen bajo las mismas condiciones. En el caso de CuCHA, parece haber muy poca coquización y, por consiguiente, no hay señal de combustión completa perceptible. Los resultados se representan en gráfica en la Fig. 5B. Es evidente que el catalizador de CuCHA almacena la menor cantidad de HC, de los cuales la mayoría se libera como HC y poco se deposita como coque. Por el contrario, el catalizador de Cu-Y formó una cantidad sustancial de depósitos carbonáceos en el intervalo de temperaturas de aproximadamente 200 °C a 450 °C. Parte del coque formado se quema completamente posteriormente a mayores temperaturas.

Ejemplo 13 preparación de catalizador de AMOX

- Se preparó un catalizador de oxidación de amoníaco que comprende una CuCHA como en el Ejemplo 12 y que tiene un contenido de cobre del 3,68 % medido como CuO, y relación de SiO₂/Al₂O₃ de 30. Este material se recubrió sobre un soporte de cordierita monolítica estándar, que tenía una geometría de célula cuadrada de 400 células/in³, para proporcionar una carga total de 2,40 g/in³ (0,1464 g/cm³) basándose en el volumen a granel del monolito. A continuación, este monolito previamente recubierto se sumergió en una disolución de un precursor que contenía platino (un complejo de platino-hidroxiamina) para distribuir completa y uniformemente el precursor de platino sobre la pieza. La pieza se secó a 110 °C y a continuación se calcinó a 450 °C durante una hora. Esto proporcionó una carga de platino sobre la pieza de 4,3 g/ft³ (0,1518 g/l) basado en el volumen a granel del monolito. Así, el catalizador tuvo la siguiente composición: 3,68 % de CuO + 0,10 % de Pt soportado sobre CuCHA, recubierto sobre soporte 400/6 de cordierita estándar a una carga de la pieza total de aproximadamente 2,4 g/in³ (0,1464 g/cm³). La relación atómica de Al:Cu:Pt en el presente catalizador es aproximadamente 190:90:1. La relación de Al/M (M = Cu + Pt) es igual a aproximadamente 2,1.

Ejemplo 14 - ensayo de muestras del ejemplo 13

- Se midieron la eficiencia de eliminación del amoníaco y las selectividades de productos de oxidación de núcleos de catalizador de AMOX hidrotérmicamente envejecidos preparados como se describe en el Ejemplo 13 añadiendo una mezcla de gas de alimentación de 500 ppm de NH₃, 10 % de O₂, 5 % de H₂O, equilibrada con N₂ (como aire), a un reactor en estado estacionario que contenía un núcleo de catalizador cuadrado-cilíndrico de 3,0 pulgadas (7,62 cm) de longitud con una sección transversal facial que contenía 144 células abiertas. La reacción se llevó a cabo a una velocidad espacial de 100.000 h⁻¹ a través de un intervalo de temperaturas de 150 °C a 460 °C. Las condiciones de envejecimiento hidrotérmico son 10 horas a 700 °C con 10 % de H₂O en aire. La Figura 6 es una gráfica que muestra emisiones comparadas con aquellas de una muestra de CuCHA hidrotérmicamente envejecida. Los datos muestran 1) la conversión de NH₃ altamente selectiva a N₂ catalizada por el catalizador de CuCHA en ausencia de impregnación de Pt, y 2) que la conversión de NH₃ puede potenciarse espectacularmente por inclusión del componente de platino sin comprometer la alta selectividad del N₂. Lo último es significativo porque el estado de la técnica muestra que el platino como malla metálica o soportado sobre otros óxidos o soportes zeolíticos es generalmente selectivo para la producción de N₂O o NO_x.

Ejemplo 15

- Comparación de la formulación de CuCHA sobre un sustrato de flujo pasante y un filtro de pared filtrante a cargas comparables. Se recubrió un filtro de pared filtrante con el mismo catalizador que el soporte de catalizador de flujo pasante 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, como se ha descrito anteriormente, con 215 ml de agua desionizada. La mezcla se molió con bolas durante 11 horas para obtener una suspensión que comprendía 90 % de partículas más pequeñas de 10 µm. Se añadieron 15,8 g de acetato de circonio en ácido acético diluido (que contenía 30 % de ZrO₂) a la suspensión con agitación.

- La suspensión se recubrió sobre núcleos de filtro de pared filtrante cerámicos celulares de 1" de D x 6" de L, que tenían una densidad celular de 300 cpsi (células por pulgada cuadrada) (46,5 células por centímetro cuadrado) y un espesor de pared de 12 milésimas de pulgada (0,3048 mm). Los núcleos recubiertos se secaron a 120 °C durante 3 horas y se calcinaron a 540 °C durante 1 hora. Se repitió el proceso de recubrimiento una vez para obtener una carga de revestimiento delgado objetivo de 2,0 g/in³ (0,1220 g/cm³).
- Se midió la eficiencia y selectividad de la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno de un núcleo de catalizador nuevo añadiendo una mezcla de gas de alimentación de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 10 % de O₂, 5 % de H₂O, equilibrada con N₂, a un reactor en estado estacionario que contenía un núcleo de catalizador de 1" de D x 6" de L. La reacción se llevó 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 hidrotérmica del catalizador por envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador en presencia de 10 % de H₂O a 750 °C durante 25 horas, seguido de medición de la eficiencia y selectividad de SCR de los óxidos de nitrógeno por el mismo proceso que se explica resumidamente anteriormente para la evaluación de SCR sobre un núcleo de catalizador nuevo.

- 5 La Tabla 3 a continuación muestra la comparación del rendimiento de SCR hidrotérmicamente envejecido de CuCHA recubierta sobre un filtro frente a CuCHA recubierta sobre un soporte de catalizador de flujo pasante.

Tabla 3: Comparación del rendimiento de SCR (% de conversión) de los sustratos de filtro y de flujo pasante

NO	NO ₂	NO _x	NH ₃	Producción de N ₂ O (ppm)	Temp de la muestra (grados C)
CuCHA sobre flujo pasante, envejecido 50 h a 800 ° C con 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 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

- 10 A pesar de algunas diferencias en el detalle experimental exacto, la comparación soporta claramente la equivalencia del rendimiento catalítico de CuCHA sobre el núcleo de filtro y el catalizador de monolito de flujo pasante.

Ejemplo 16

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

La suspensión se recubrió sobre núcleos cerámicos celulares de 1" de D x 3" de L, que tenían una densidad celular de 400 cpsi (62 células por centímetro cuadrado) y un espesor de pared de 6,5 milésimas de pulgada (0,1651 mm). Los núcleos recubiertos se secaron a 110 °C durante 3 horas. Se repitió el proceso de recubrimiento una vez para obtener una carga de revestimiento delgado objetivo de 2,4 g/in³ (0,1464 g/cm³).

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

- 25 La evaluación del NO_x de SCR del catalizador nuevo fue la misma que la expuesta resumidamente para el Ejemplo 1. Se midió la estabilidad hidrotérmica del catalizador por envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador en presencia de 10 % de vapor a 850 °C durante 6 h, seguido de la medición de la eficiencia de NO_x de SCR como se ha expuesto resumidamente para el catalizador nuevo.

La Figura 7 es una gráfica que muestra la conversión de NO_x y la formación de N₂O frente a la temperatura para esta muestra.

- 30 **Ejemplo 17**

Se disolvieron 12,1 g de acetato de cobre monohidratado en 420 g de agua desionizada, a continuación, se añadieron

141 g de NH_4^+ -CHA, que tenía una relación molar de sílice/alúmina de 30. La mezcla se molió usando un molino Netzsch para obtener una suspensión que comprendía 90 % de partículas más pequeñas de 3,5 μm .

La suspensión se recubrió sobre núcleos cerámicos celulares de 1" de D x 3" de L, que tenían una densidad celular de 400 cpsi (62 células por centímetro cuadrado) y un espesor de pared de 6,5 milésimas de pulgada (0,1651 mm). Los núcleos recubiertos se secaron a 110 °C durante 3 horas. Se repitió el proceso de recubrimiento dos veces para obtener una carga de revestimiento delgado objetivo de 2,4 g/in³ (0,1464 g/cm³). A continuación, los núcleos recubiertos se calcinaron a 400 °C durante 1 hora. Esto proporciona una carga de CuO sobre CHA del 3,3 % en peso.

La evaluación del NO_x de SCR del catalizador nuevo fue la misma que se ha expuesto resumidamente para el Ejemplo 1. Se midió la estabilidad hidrotérmica del catalizador por envejecimiento hidrotérmico del núcleo de catalizador en presencia de 10 % de vapor a 850 °C durante 6 h, seguido de medición de la eficiencia de NO_x de SCR como se ha expuesto resumidamente para el catalizador nuevo.

La Figura 8 es una gráfica que muestra la conversión de NO_x y la formación de N_2O frente a la temperatura para esta muestra.

Ejemplo 18

Se preparó un catalizador en polvo de CuCHA por intercambio iónico con acetato de cobre. Se preparó una disolución 0,40 M de acetato de cobre (II) monohidratado disolviendo 89,8 g de la sal de cobre en 1,125 l de agua desionizada a 70 °C. A continuación, se añadieron 300 g de CHA en forma de NH_4^+ a esta disolución. Se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico entre la CHA en forma de NH_4^+ y los iones cobre agitando la suspensión a 70 °C durante 1 hora. El pH fue entre 4,8 y 4,5 durante la reacción. A continuación, la mezcla resultante se filtró, se lavó hasta que el filtrado tuvo una conductividad de < 200 μScm^{-1} , que indicó que sustancialmente no quedó cobre soluble o libre en la muestra, y la muestra lavada se secó a 90 °C. El catalizador de CuCHA obtenido comprendió CuO al 3,06 % en peso y Na_2O a 140 ppm.

La preparación de suspensión, recubrimiento y evaluación del NO_x de SCR fueron los mismos que se han explicado resumidamente anteriormente para el Ejemplo 1. Como se muestra en la Fig. 7, el Ejemplo 18 presentó el mismo rendimiento de SCR que el Ejemplo 3, que se preparó por intercambios iónicos dobles con sulfato de cobre más una impregnación de humedad incipiente.

Ejemplo 19

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

Ejemplo 20

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

Ejemplo 21

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

Las cargas de Cu de los Ejemplos 18 - 21 se comparan con las del Ejemplo 1 en la Tabla 4. Los presentes inventores observan que el acetato de cobre es más eficaz que el sulfato de cobre para proporcionar la carga de Cu deseada con una baja concentración de disolución 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

(continuación)

Ejemplo	Sal de Cu	Conc. de Cu^{2+} , M	T de reacción, °C	% de CuO en peso
21	Acetato de Cu	0,30	45	2,51

Ejemplo 22- Envejecimiento hidrotérmico y análisis químico del Ejemplo 2

El polvo de Cu/CHA preparado en el Ejemplo 2 se envejeció hidrotérmicamente en presencia de 10 % de H_2O en aire a 800 °C durante 48 horas. El material analizado del Ejemplo 2 se marca Ejemplo 22 en las Figuras 11 y 12 y las Tablas 5 y 6. La muestra hidrotérmicamente envejecida se marca Ejemplo 22A en las Tablas 5 y 6 y las Figuras 11 y 12.

Se determinaron los patrones de difracción de rayos X de polvo por técnicas convencionales. Los parámetros del generador son 45 kV y 40 mA. La óptica del difractómetro consiste en una ranura de divergencia variable, ranuras de Soller de haz incidente, una ranura receptora, un monocromador de grafito y un contador de centelleo usando geometría de paraenfoco de Bragg-Brentano. Las separaciones d se calcularon a partir de los parámetros de la red cristalina de $a=13,58$ y $c=14,76$ Å para el Ejemplo 22 y $a=13,56$ y $c=14,75$ Å para el Ejemplo 22A. Los parámetros de la red cristalina se determinaron barriendo la muestra con LaB6 mezclado como patrón interno. El intervalo de datos fue 15 - 38,5 grados 2θ usando un tamaño de etapa de 0,01 y contando durante 5 segundos. El patrón resultante se ejecutó mediante el refinamiento de perfil en el software JADE. Los parámetros de la red cristalina de LaB6 se mantuvieron constantes a 5,169 Å para compensar los errores de desplazamiento de la muestra. La Tabla 5 muestra las líneas de difracción de rayos X de polvo para el Ejemplo 22 y el Ejemplo 22A. La estructura cristalina de CHA se retuvo después de envejecimiento con vapor de 48 horas a 800 °C.

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 %

(continuación)

Ejemplo 22			Ejemplo 22A		
2-Theta	d (Å)	I (%)	2-Theta	d (Å)	I (%)
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 de UV/VIS expresados por F(R) usando un accesorio de reflectancia difusa con una esfera de integración y de referencia recubierta con BaSO₄ dentro de un espectrómetro de UV-Vis Cary 300. El UV/VIS del Ejemplo 22 y 22A se muestran en la Figura 11.

La Tabla 6 enumera los datos de MAS RMN ²⁹Si y la relación atómica de Si/Al del andamiaje calculada del Ejemplo 22 y 22A. Los datos para la CHA y la CHA envejecida con 10 % de vapor a 800 °C, 48 horas, también están incluidos para comparación. Los datos indican que tiene lugar un grado de desaluminación tras el envejecimiento de tanto muestras de CHA como de Cu/CHA. Sin embargo, la muestra de Cu/CHA experimenta mucha menos desaluminación tras el envejecimiento. También se observa que el propio proceso de intercambio de Cu altera ligeramente la relación atómica de Si/Al del andamiaje de 15 a 17.

La Figura 12 muestra los espectros de ²⁷Al (resonancia magnética nuclear de giro del ángulo mágico) del Ejemplo 22 y 22A, además de las muestras de CHA y CHA envejecida. Los espectros indican que algunas de las especies de Al tetraédricas se convierten en especies penta- y octa-coordinadas tras el tratamiento con Cu. Los espectros soportan fuertemente que la muestra de Cu/CHA experimenta mucha menos desaluminación tras el envejecimiento que la muestra de CHA.

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

Realizaciones a modo de ejemplo de los sistemas de tratamiento de emisiones se muestran en las Fig. 10A, 10B y 10C. Una realización del sistema de tratamiento de emisiones inventivo indicado como 11A se representa esquemáticamente

en la FIG. 10A. El escape, que contiene contaminantes gaseosos (incluyendo hidrocarburos sin quemar, monóxido de carbono y NOx) y materia en partículas, se transporta del motor 19 a una posición aguas abajo en el sistema de escape en el que un reductor, es decir, amoníaco o un precursor de amoníaco, se añade a la corriente de escape. El reductor se inyecta como un spray mediante una boquilla (no mostrada) en la corriente de escape. La urea acuosa mostrada en una línea 25 puede servir de precursor de amoníaco que puede mezclarse con aire en otra línea 26 en una estación de mezcla 24. La válvula 23 puede usarse para dosificar cantidades precisas de urea acuosa que se convierten en la corriente de escape dando amoníaco.

La corriente de escape con el amoníaco añadido se transporta al sustrato de catalizador SCR 12 (también denominado en el presente documento, que incluye 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 escape se convierte mediante la reducción catalítica selectiva de NOx con NH₃ en N₂ y H₂O. Además, el exceso de NH₃ que surge en la zona de entrada puede convertirse mediante oxidación por 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 normalmente es un sustrato de monolito de flujo pasante.

Una realización alternativa del sistema de tratamiento de emisiones, indicado 11B, se representa en la FIG. 10B que contiene un segundo sustrato 27 intercalado entre el inyector de NH₃ y el primer sustrato 12. En esta realización, el segundo sustrato está recubierto con una composición de catalizador SCR que puede ser de la misma composición que se usa para cubrir el primer sustrato 12 o una composición diferente. Una característica ventajosa de esta realización es que las composiciones de catalizador SCR que se usan para recubrir el sustrato pueden seleccionarse para optimizar la conversión de NOx para las condiciones de operación características de ese sitio a lo largo del sistema de escape. Por ejemplo, el segundo sustrato puede recubrirse con una composición de catalizador SCR que es más apta para las mayores temperaturas de operación experimentadas en segmentos aguas arriba del sistema de escape, mientras que puede usarse otra composición de SCR para recubrir el primer sustrato (es decir, la zona de entrada del primer sustrato) que es más adecuada para la temperatura de escape más fría que se experimenta en segmentos aguas abajo del sistema de escape.

En la realización representada en la FIG. 10B, el segundo sustrato 27 pueden tanto ser un sustrato de flujo pasante de nido de abeja, un sustrato de espuma de células abiertas como un sustrato de pared filtrante de nido de abeja. En configuraciones de esta realización en las que el segundo sustrato es un sustrato de pared filtrante o un filtro de espuma de células abiertas de alta eficiencia, el sistema puede eliminar más del 80 % de materia en partículas que incluye la fracción de hollín y la SOF. Un sustrato de pared filtrante recubierto de SCR y su utilidad en la reducción de NOx y materia en partículas se han descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente de EE.UU. en tramitación junto con la presente nº de serie 10/634.659, presentada el 5 de agosto de 2003.

En algunas aplicaciones puede ser ventajoso incluir un catalizador de oxidación aguas arriba del sitio de inyección del amoníaco/precursor de amoníaco. Por ejemplo, en la realización representada en la FIG. 10C, un catalizador de oxidación está dispuesto sobre un sustrato de catalizador 34. El sistema de tratamiento de emisiones 11C está provisto del primer sustrato 12 y opcionalmente incluye un segundo sustrato 27. En esta realización, la corriente de escape se transporta primero al sustrato de catalizador 34 en el que al menos algunos de los hidrocarburos gaseosos, CO y materia en partículas se queman dando componentes inocuos. Además, una fracción significativa del NO del componente de NOx del 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 SCR localizado(s) aguas abajo. Se apreciará que en la realización mostrada en la Fig. 10C, el primer sustrato 12 podría ser un filtro de hollín catalizado y el catalizador SCR podría estar dispuesto sobre el filtro de hollín catalizado. En una realización alternativa, el segundo sustrato 27 que comprende un catalizador SCR puede localizarse aguas arriba del sustrato de catalizador 34.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador que comprende: una zeolita que tiene la estructura cristalina de CHA y una relación molar de sílice con respecto a alúmina de 15 a 256 y una relación atómica de cobre con respecto a aluminio de 0,25 a 0,50.
2. El catalizador de la reivindicación 1, en el que la relación molar de sílice con respecto a alúmina es de 25 a 40.
- 5 3. El catalizador de la reivindicación 1, en el que la relación atómica de cobre con respecto a aluminio es de 0,30 a 0,50.
4. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el catalizador es depositado sobre un sustrato de nido de abeja.
5. El catalizador de la reivindicación 4, en el que el sustrato de nido de abeja comprende un sustrato de pared filtrante.
6. El catalizador de la reivindicación 4, en el que el sustrato de nido de abeja comprende un sustrato de flujo pasante.

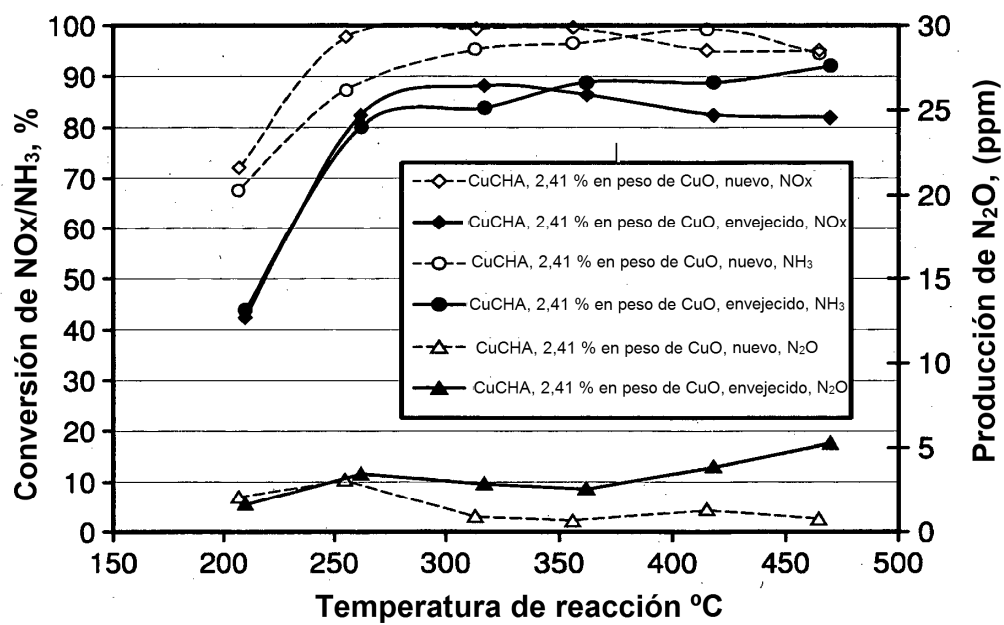


FIG. 1

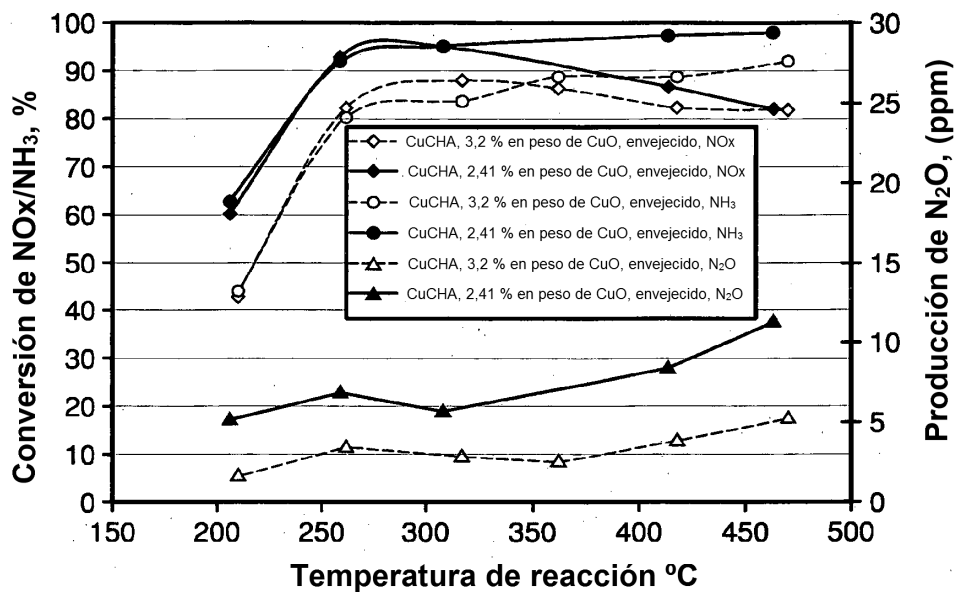


FIG. 1A

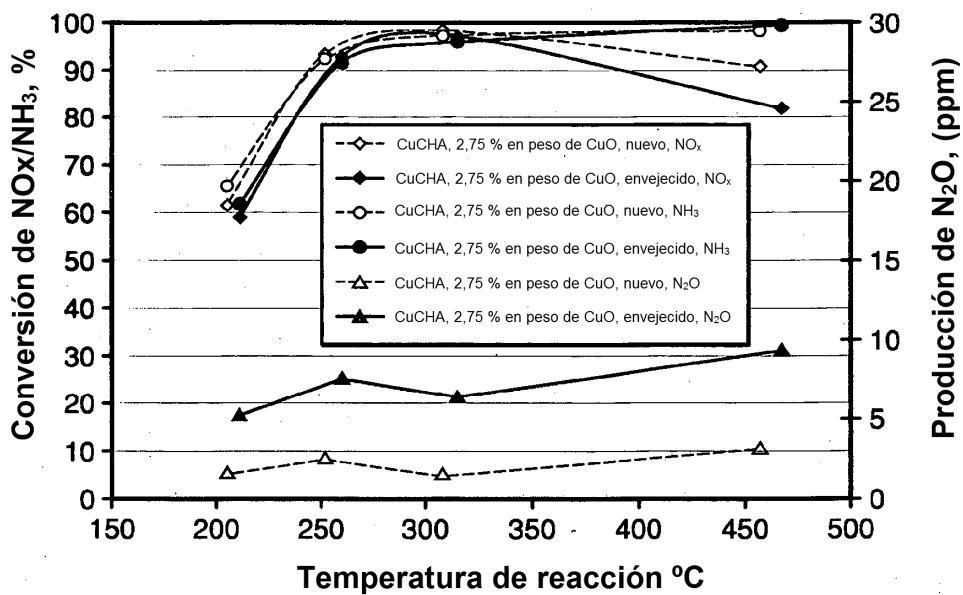


FIG. 2

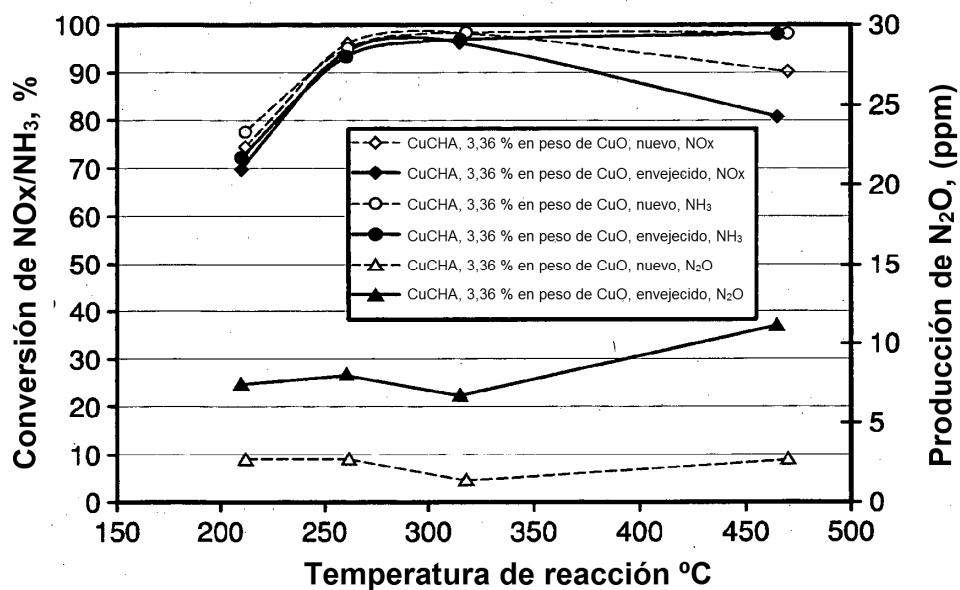


FIG. 3

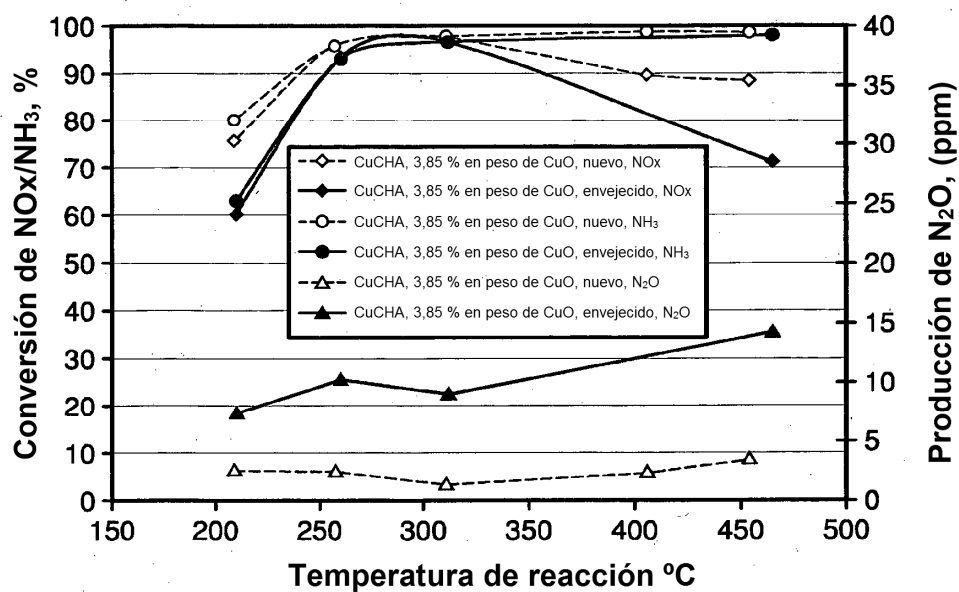


FIG. 4

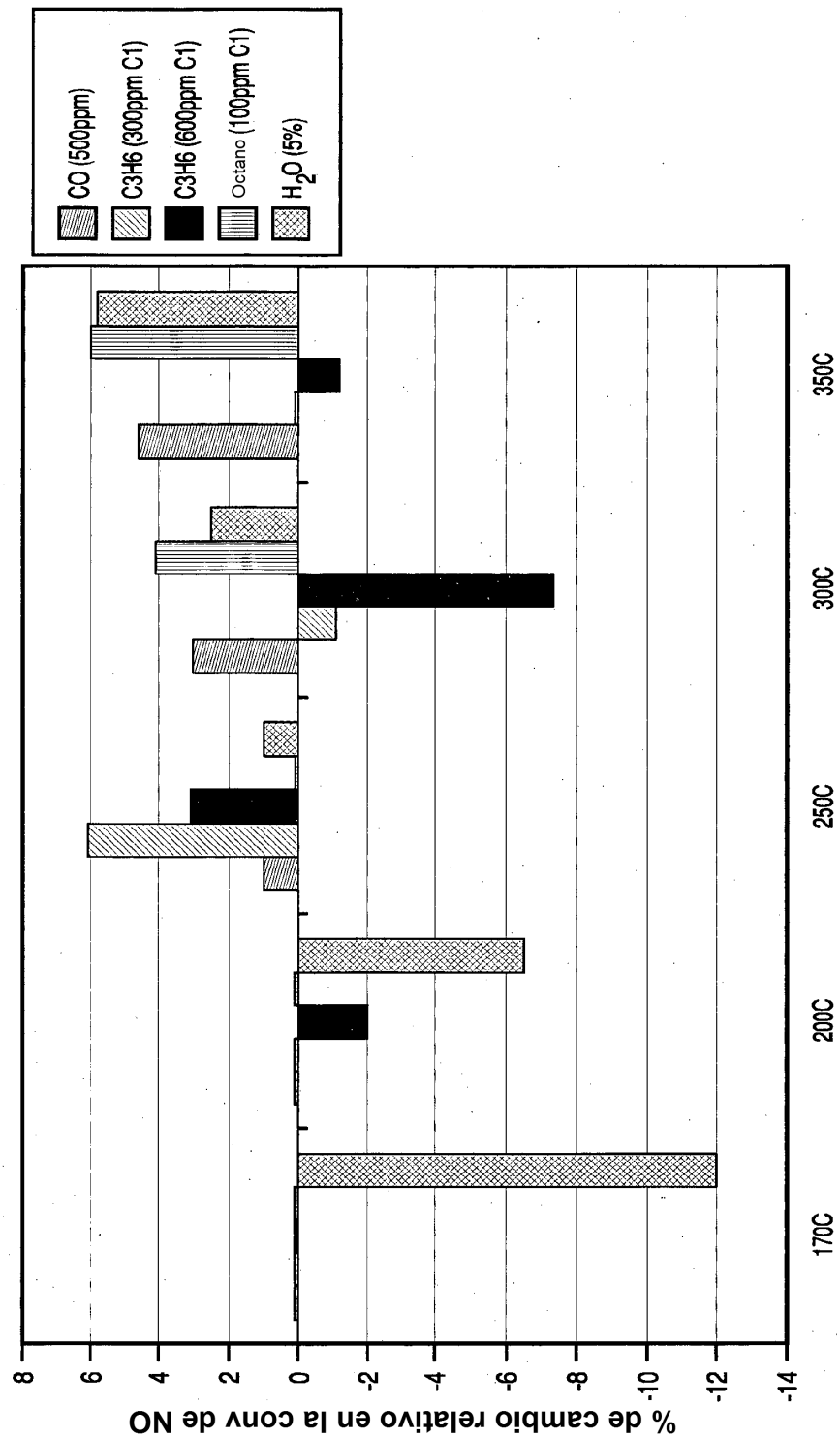


FIG. 5

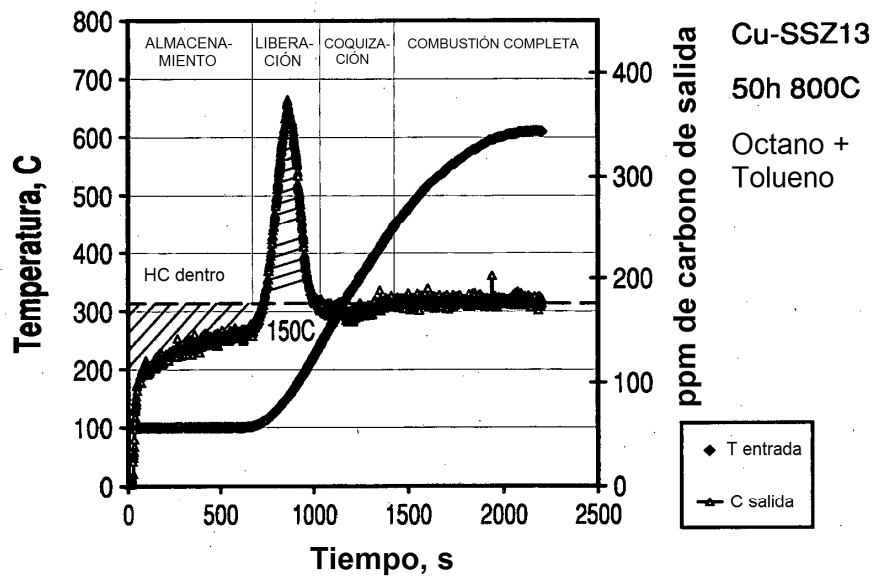


FIG. 5A

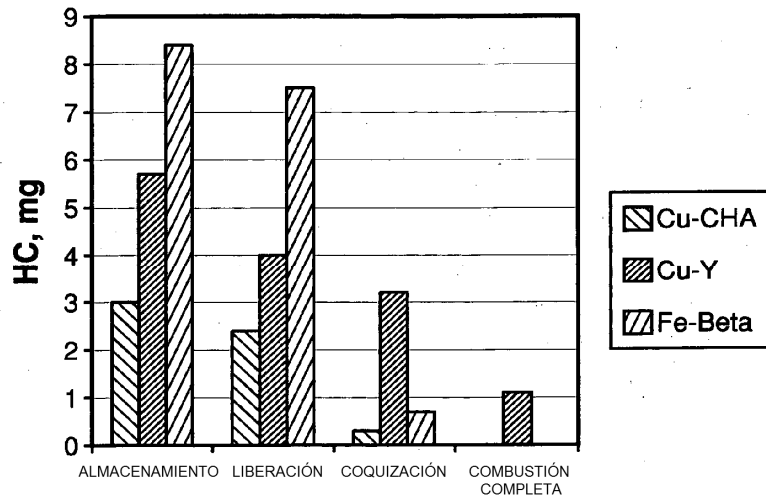


FIG. 5B

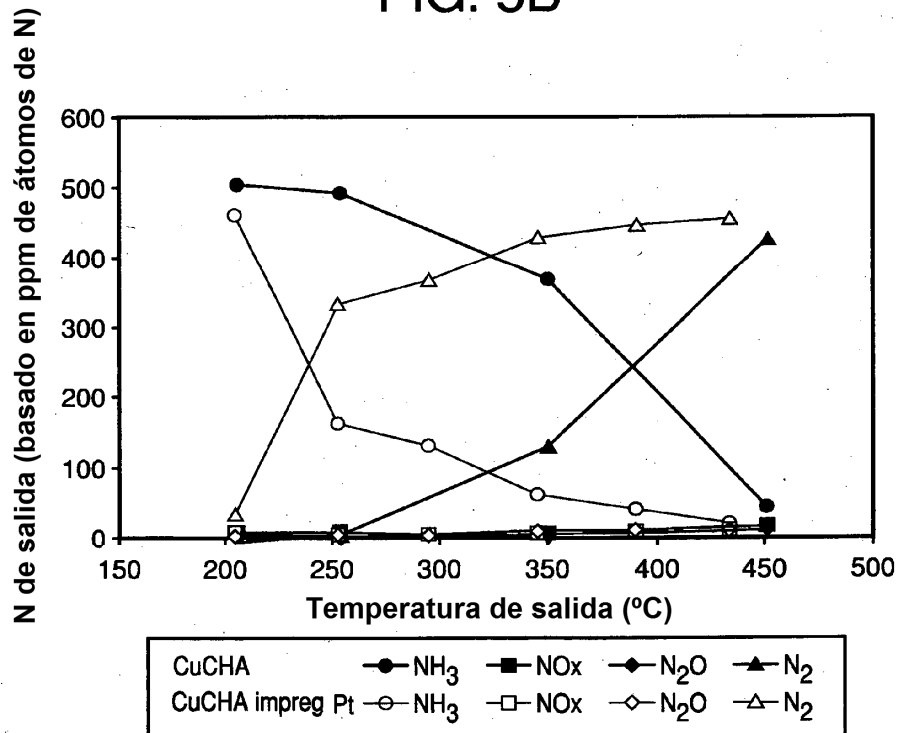


FIG. 6

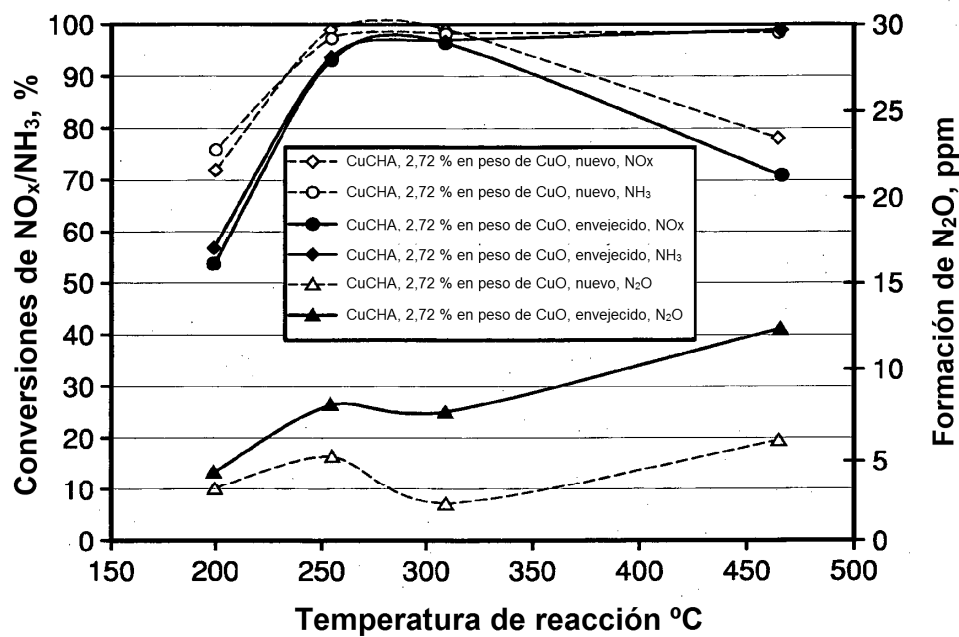


FIG. 7

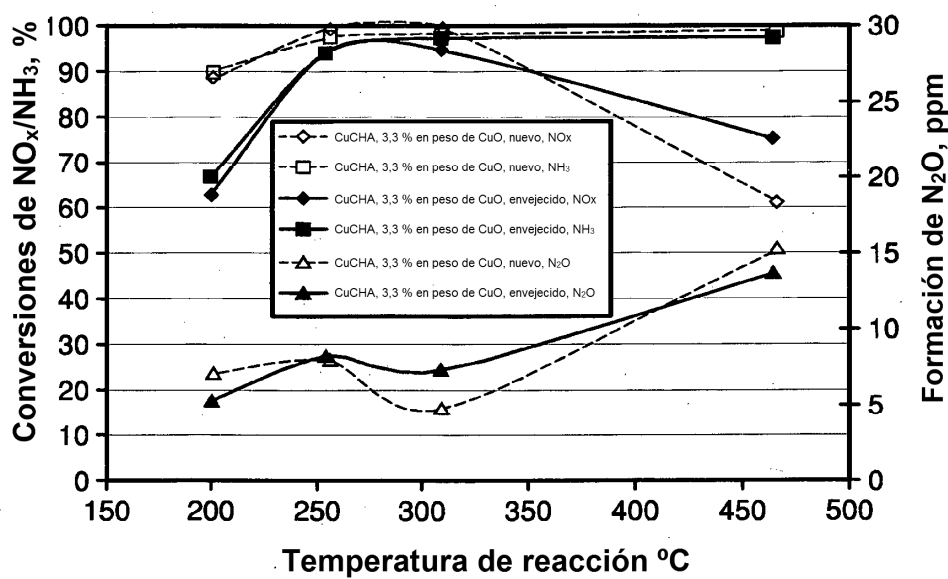


FIG. 8

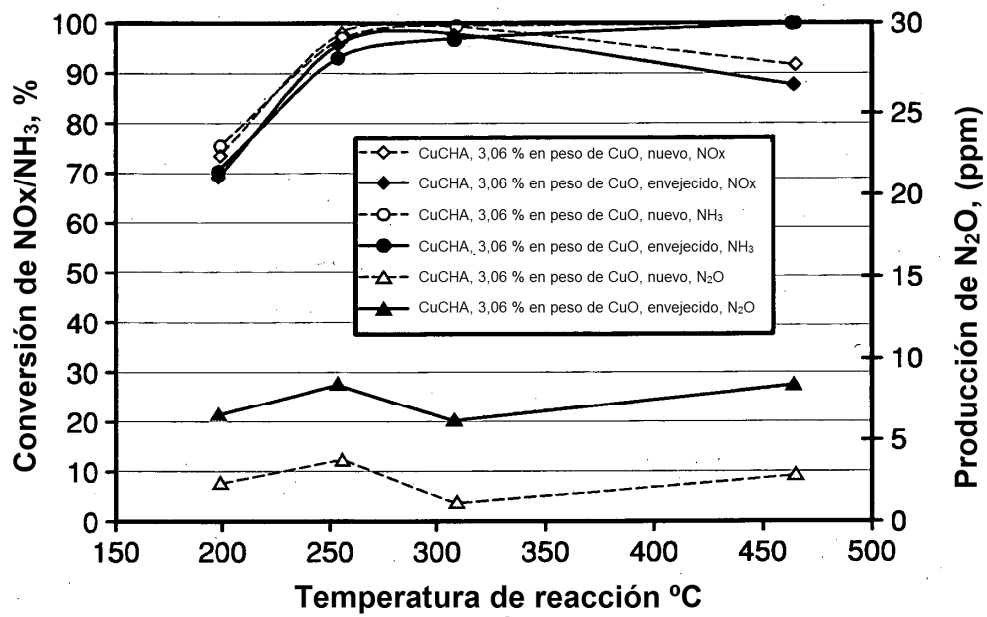


FIG. 9

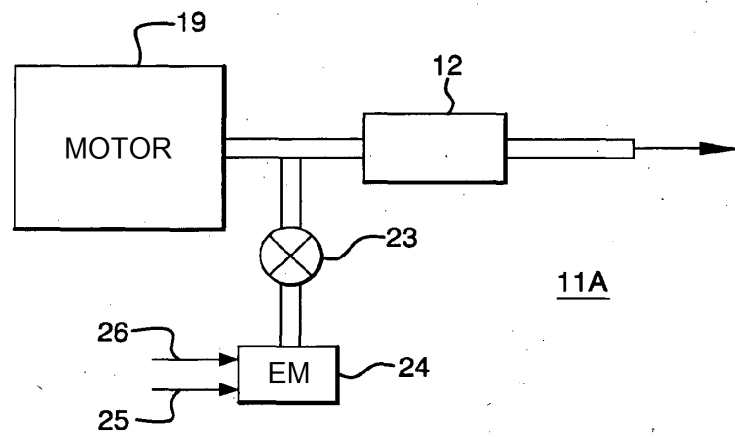


FIG. 10A

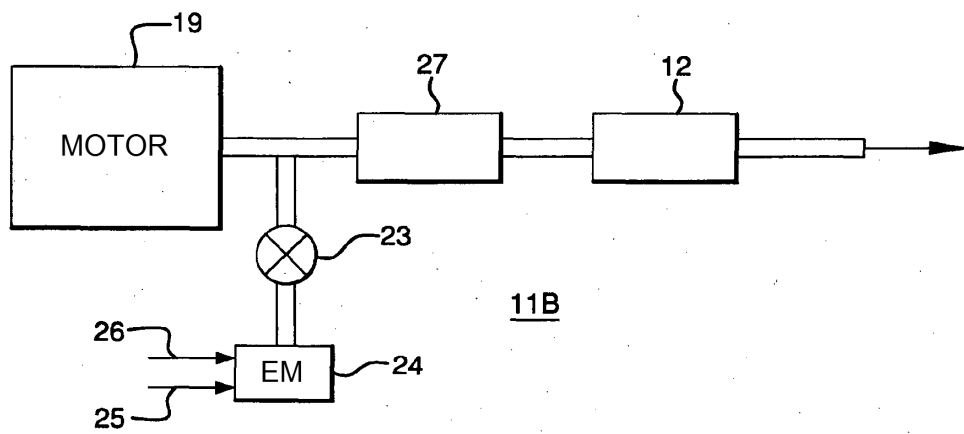


FIG. 10B

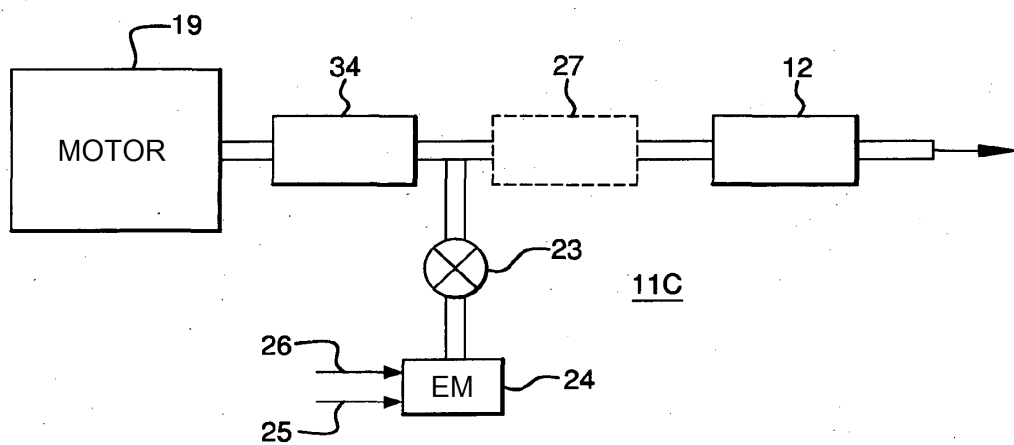


FIG. 10C

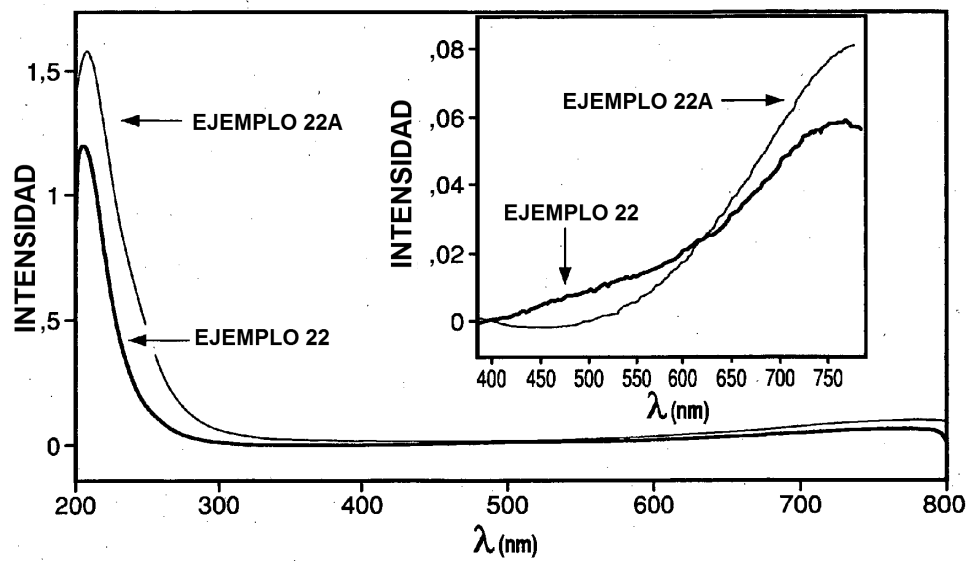


FIG. 11

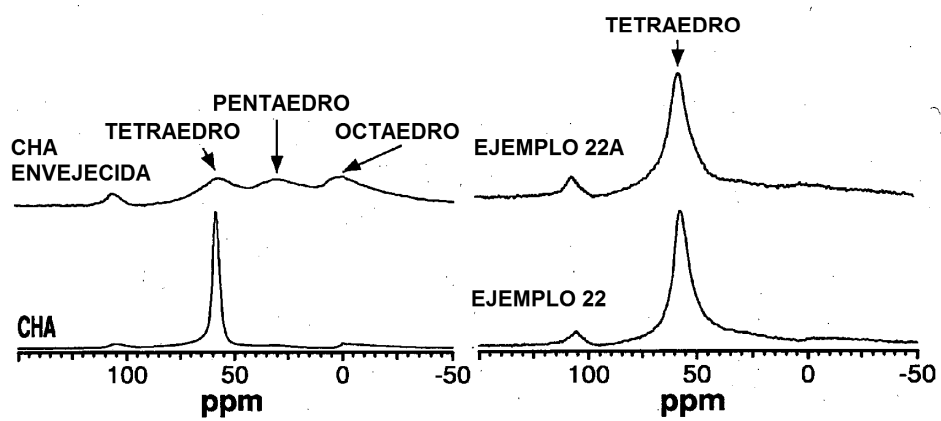


FIG. 12