

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 983**

51 Int. Cl.:

B01J 23/63 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2005** **E 05793942 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015** **EP 1784258**

54 Título: **Zona de catalizador revestido, sistema de catalizador y metodo para reducir simultáneamente NOx y amoniaco sin reaccionar**

30 Prioridad:

23.08.2004 US 925018

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

26.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PATCHETT, JOSEPH ALLAN y
DETLING, JOSEPH CHARLES

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 543 983 T3

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

DESCRIPCIÓN

Zona de catalizador revestido, sistema de catalizador y metodo para reducir simultaneamente NOx y amoniaco sin reaccionar

5

La presente invención se refiere a un sistema de tratamiento de emisiones y el método para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) de los gases de escape de un motor de combustión interna.

10

Los motores de combustión interna que funcionan en condiciones de combustión con grandes excesos de aire que se necesitan para la combustión estequiométrica, es decir, condiciones de escasez, presentan dificultades particulares en la eliminación de NOx de los gases de escape. Por ejemplo, muchos diésel necesitan estrategias específicas de eliminación de NOx para cumplir con los estándares de reducción de emisiones futuras adoptadas en todo el mundo.

15

Una tecnología de eliminación de NOx aplicada a fuentes estacionarias con condiciones de escape pobres, es la Reducción Catalítica Selectiva (SCR) que utiliza amoniaco (NH_3) o un NH_3 precursor. En los procesos que utilizan esta tecnología, NOx se reduce con el amoniaco (NH_3) a nitrógeno (N_2) sobre un catalizador que suele componerse de óxidos de metal base. La tecnología es capaz de reducir el NOx superior al 90 %, y, por lo tanto, representa una de las mejores estrategias para alcanzar metas agresivas de reducción de NOx. SCR está en fase de desarrollo para aplicaciones móviles, con urea (normalmente presentes en una solución acuosa) como la fuente de amoniaco. SCR ofrece conversiones de NOx eficientes mientras que la temperatura de los gases de escape esté en el rango de temperatura del catalizador.

20

25

La utilización de un reductor, como el amoniaco requiere que el amoniaco se mida en el sistema de escape, en cantidades proporcionales a la cantidad de NOx en los gases de escape para que se logre el tratamiento adecuado de NOx, de modo que no pasen si reaccionar grandes excesos de amoniaco a través del sistema de escape. El amoniaco en el escape puede contribuir a las partículas y, en altas concentraciones, puede conducir a un olor característico e irritante.

30

Los motores diésel funcionan bajo condiciones transitorias, que es que la velocidad del motor y de la carga varían en un intervalo de tiempo de unos pocos segundos. La cantidad de NOx en los gases de escape varía de acuerdo con la evolución de las condiciones de funcionamiento y, en consecuencia, la cantidad del reactivo el amoniaco que se mide en el escape del mismo modo se mide en proporción al NOx en los gases de escape. Teóricamente, el amoniaco en exceso de la cantidad necesaria para reaccionar completamente con los óxidos de nitrógeno presentes, es favorable para la conducción de la reacción hasta su terminación. Sin embargo, en la práctica, proporcionar al sistema con un importante exceso de amoniaco; más cantidad estequiométrica, no se hace debido a la responsabilidad de la descarga de amoniaco sin reaccionar a la atmósfera.

35

40

Dicha descarga de amoniaco sin reaccionar puede ocurrir incluso en casos en los que el amoniaco está presente sólo en una cantidad estequiométrica o subestequiométrica, como resultado de reacción incompleta y/o mala mezcla del amoniaco en la corriente de gas, lo que da como resultado la formación de canales de alta concentración de amoniaco. Esta canalización es de particular preocupación cuando se utilizan catalizadores que se componen de soportes monolíticos de tipo panal que se componen de cuerpos refractarios que tiene una pluralidad de, vías finas de flujo de gas paralelas que se extiende a través del mismo. A diferencia de lo que ocurre con los cauces del catalizador de partículas, no hay ninguna oportunidad para la mezcla de gases entre los canales.

45

50

Las disposiciones se incluyen a menudo en sistemas catalizadores SCR para regular la dosificación del reductor para tener en cuenta los cambios en las condiciones del funcionamiento del motor. Sin embargo, pese a sofisticados controles de dosificación, el vehículo puede funcionar bajo condiciones que dan lugar a un exceso de amoniaco sin reaccionar a través del cauce del catalizador SCR como parte de los gases de escape del motor.

55

Otra estrategia que se puede utilizar en combinación con los controles de dosificación del amoniaco descritos anteriormente es la de incluir más adelante el catalizador de destrucción de NH_3 del catalizador SCR. El montaje del catalizador SCR con una destrucción posterior de NH_3 del catalizador ofrece un sistema de tratamiento de emisiones que puede oxidar un exceso de amoniaco que no se consume en la reacción SCR a N_2 . Por lo tanto, el sistema puede, en principio, incluir inyección de las cantidades de amoniaco en el flujo de los gases de escape que sean mayores que la cantidad estequiométrica necesaria para tratar los NOx, con menor riesgo de amoniaco en la atmósfera.

60

La técnica anterior describe catalizadores que combinan una zona del catalizador SCR anterior una zona posterior de oxidación NH_3 . Estas referencias se describen a continuación.

65

La patente de Estados Unidos Nº 3.970.739 revela un proceso para separar nitrógenos amoniacales y materiales orgánicos, en forma de gases, que están presentes en aguas residuales de proceso para descargarse de las plantas. Los gases se utilizan en la síntesis de amoniaco, y se fabrican para reformar el hidrocarburo con vapor. El proceso incluye la descomposición de materiales orgánicos selectivamente en presencia de un catalizador a una

temperatura de alrededor de 120 a 400 °C, mezclando el resto de gases con gases de combustión que contienen NOx, reaccionando la mezcla de gases en un catalizador a una temperatura alrededor de 150 a 700 °C, y descomponiendo el amoníaco sin reaccionar, si los hubiera, en presencia de un catalizador a una temperatura de unos 150 a 700 °C para volver a las sustancias nocivas en inocuas.

Se describe también un tratamiento de sistema de oxidación de - NH₃ por etapas para el tratamiento de una corriente de gas de un motor de combustión de hidrocarburos que contiene óxido nítrico en la Patente de Estados Unidos N° 4.188.364 ("la patente '364 "). El óxido nítrico reacciona con amoníaco en un primer catalizador que se compone de óxidos inorgánicos y, a continuación, el exceso de amoníaco reacciona con oxígeno en un segundo catalizador para formar sustancialmente el flujo de escape de óxido nítrico libre y amoníaco libre. En general, el segundo catalizador se expone para constituir un metal noble del Grupo VIII como el platino, el paladio, rodio rutenio, osmio, iridio o similares o mezcla de éstos incluidos en un catalizador de sólido poroso, por lo general un soporte de óxido inorgánico como la alúmina o similares.

La de Patente de Estados Unidos N° 4.438.082 ("la patente '082") revela, entre otras cosas, un sistema catalizador de dos etapas teniendo una primera etapa compuesta de V₂O₅/Al₂O₃ y una segunda etapa compuesta de Pt/Au/ Al₂O₃. Se dice que el catalizador de pentóxido de es ideal para proporcionar dicha acción catalítica entre 300 y 550 °C, y los catalizadores de oro platino son útiles para reducir el NOx con amoníaco con el oxígeno en el rango de unos 225 a 400 °C. Se dice que el catalizador de platino oro es útil para reducir el NOx en flujos de gas con un rango de temperatura de alrededor de 225 a 400 °C, o si el catalizador de platino oro se utiliza siguiendo a los catalizadores de pentóxido de vanadio, entonces se puede llevar a cabo una efectiva reducción de NOx por el sistema en el rango de alrededor 225 a 550 °C. En una configuración descrita en la patente '082, uno de los extremos de un solo soporte puede ser recubierto con pentóxido de vanadio mientras que el otro extremo puede ser recubierto el catalizador de platino oro.

Un sistema catalizador de dos zonas para la reducción catalítica de NOx se describió también en la Patentes de Estados Unidos N° 5.024.981 ("la patente '981"). Una zona primera o anterior del sistema tiene una composición del catalizador zeolita que tiene como carga impulsora un metal inferior (por ejemplo, el hierro o cobre) al metal de la carga impulsora de la segunda zona o zona posterior, la cual además incluye una composición del catalizador de zeolita. Se dice que la composición del catalizador en la primera zona favorece la reducción de los óxidos de nitrógeno y se dice que el segundo catalizador favorece la oxidación y descomposición del exceso de amoníaco.

Patente de Estados Unidos N° 5.120.695 ("la patente '695") describe un catalizador de una pieza para la purificación de gases de escape de los motores de combustión interna y turbinas de gas que se accionan por encima de la relación estequiométrica. El soporte de cerámica o metálico tiene un catalizador de reducción en su borde de la parte anterior y un catalizador de oxidación en su borde de la parte posterior. Los gases de escape entran en contacto en sucesión inmediata en la forma de nido de abeja individual con las zonas de catalizadores llamadas zona 1, para la parte de reducción y zona 2, para la parte de oxidación. El catalizador puede tener completamente la forma de un catalizador de soporte o puede ser un catalizador sólido revestido con el catalizador de oxidación en la zona 2.

Entre los catalizadores de reducción que se describen como útiles en la patente '695 son diferentes catalizadores de titanio que contienen óxidos y catalizadores de tipo completo de zeolita resistentes al ácido, de manera opcional de tipo zeolita, que contienen cobre, hierro y opcionalmente, cerio o molibdeno. Los catalizadores de oxidación descritos como útiles para la zona 2 incluyen composiciones que contienen metal noble (p. ej., platino, paladio y rodio).

Algunas de las emisiones de tratamiento por etapas descritas arriba utilizan composiciones de catalizadores de destrucción NH₃ que incluye componentes de metal del grupo platino. Esta semejanza no cabe duda de que puede reconciliarse con las reconocidas ventajas de incorporar componentes de metal del grupo platino al catalizador de destrucción NH₃. Por ejemplo, las composiciones de catalizadores basados en metales del grupo platino tienen una "temperatura de encendido " baja para la conversión de amoníaco (temperatura a la que se observa que la eliminación de NH₃ es del 50%). Además, las composiciones de los metales basados en el grupo platino son eficaces en la combustión de hidrocarburos in quemar incluyendo hidrocarburos gaseosos e hidrocarburos líquidos (la fracción orgánica soluble de las partículas o "SOF"). Esta característica es particularmente significativa para los sistemas de tratamiento de emisiones que no utilizan un sustrato separado del catalizador de oxidación de diésel (DOC), y en su lugar, utilizan un catalizador SCR por etapas y un catalizador de destrucción NH₃ como un sistema independiente.

Una de las desventajas asociadas con el uso de metales del grupo de platino y, en particular, el platino en los catalizadores de destrucción NH₃ es que un exceso de amoníaco se puede oxidar para formar NOx en lugar de los productos inocuos N₂ y H₂O. Esta deficiencia socava los esfuerzos para reducir las emisiones de NOx en los gases de escape por debajo de los niveles autorizados.

Resumen de la Invención

En un aspecto, la invención se refiere a un sistema de tratamiento de emisiones tal como se establece en la reivindicación 2. El sistema de tratamiento tiene un inyector para medir periódicamente el amoníaco o un precursor del amoníaco en un flujo de escape. El sistema de tratamiento también tiene un primer sustrato - una primera composición del catalizador SCR, que se coloca después del inyector. El primer sustrato tiene un extremo de entrada, un extremo de salida, una longitud comprendida entre el extremo de entrada al extremo de salida, elementos de pared y una pluralidad de pasos definidos por los elementos de pared. La primera composición del catalizador SCR está dispuesto sobre los elementos de la pared desde el extremo de entrada hacia el extremo de salida a una longitud que es menor que la longitud axial del sustrato para formar una zona de entrada.

El primer sustrato también tiene una composición del catalizador de destrucción NH_3 que se compone de un componente de metal del grupo platino disperso sobre un óxido de metal refractario, en el cual el catalizador de destrucción NH_3 está dispuesto en los elementos de la pared desde el extremo de salida hacia el extremo de entrada a una longitud que es menor que la longitud axial del sustrato para formar una zona de salida. Hay componentes de metal del grupo platino desde 0,0176 a 0,176 g/L (0.5 a 5 g/ft³) en la zona de salida. En otro aspecto, la invención se refiere a un artículo catalizador como se establece en la reivindicación 1. En ciertas materializaciones, la composición del catalizador de destrucción NH_3 contiene además un componente de cerio, que está preferiblemente en forma de granel.

El componente de metal del grupo platino se puede seleccionar del grupo que consiste de platino, paladio, rodio, iridio y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el catalizador de destrucción NH_3 contiene componentes de platino. La actividad catalítica del componente de platino puede ser moderada por la sulfatación del componente de platino.

En algunas materializaciones del sistema de tratamiento de las emisiones, la primera composición del catalizador SCR contiene V_2O_5 , W O_3 y TiO_2 . En otras materializaciones, la primera composición del catalizador SCR contiene una zeolita intercambiada con cobre.

Hay una zona de revestimiento de al menos (0.25 pulgadas - 6,35 mm) entre las zonas de entrada y salida en el primer sustrato.

El primer sustrato es un ejemplo típico de un sustrato de flujo a través de nido de abeja. Sin embargo, en algunas materializaciones del sistema de tratamiento de las emisiones, el primer sustrato es un sustrato de flujo de pared de nido de abeja.

En algunas materializaciones del sistema de tratamiento de las emisiones, hay un motor diésel hacia arriba, y en comunicación fluida con el inyector.

En una materialización de la invención, el sistema de tratamiento de emisión tiene un segundo sustrato interpuesto y en comunicación fluida con el inyector y el primer sustrato. El segundo sustrato puede ser, por ejemplo, seleccionado del grupo que consiste de un sustrato de flujo a través de nido de abeja, una espuma de celda abierta y un sustrato de flujo de pared de nido de abeja. Preferentemente el segundo sustrato es un sustrato de flujo a través de nido de abeja con una segunda composición del catalizador SCR. Las composiciones del catalizador SCR primero y segundo se utilizan para cubrir los sustratos primero y segundo, respectivamente, pueden ser el mismo o diferentes. Sin embargo, en una materialización preferida de la invención, las composiciones del catalizador SCR primera y segunda son las mismas.

En otro aspecto, la invención se refiere a un método para reducir las emisiones de NO_x de los gases de escape producidas por un motor de combustión interno como se establece en la reivindicación 16. El método incluye:

- (a) medición del amoníaco a intervalos periódicos o precursor del amoníaco en el flujo de escape; y
- (b) paso de la corriente de gases de escape a través de un primer sustrato que se compone de una primera composición del catalizador SCR.

Opcionalmente, el método incluye (al) el paso de la corriente de gases de escape a través de un segundo sustrato después (a) y antes (b).

En el método, el primer sustrato tiene un extremo de entrada, un extremo de salida, una longitud comprendida entre el extremo de entrada al extremo de salida, elementos de pared y una pluralidad de pasos definidos por los elementos de pared. La primera composición del catalizador SCR está dispuesto sobre los elementos de la pared desde el extremo de entrada hacia el extremo de salida a una longitud que es menor que la longitud axial del sustrato para formar una zona de entrada.

La composición del catalizador de destrucción NH_3 incluye un componente de metal del grupo platino (preferiblemente un componente de platino) disperso sobre un óxido de metal refractario, en el cual el catalizador de destrucción NH_3 está dispuesto en los elementos de la pared desde el extremo de salida hacia el extremo de entrada

a una longitud que es menor que la longitud axial del sustrato para formar una zona de salida. Hay componentes desde 0,0176 a 0,176 g/L (0.5 a 5 g/ft³) del componente de metal del grupo de platino en la zona de salida.

En materializaciones opcionales de la invención, el segundo sustrato de (al) se selecciona del grupo compuesto por un sustrato a través del flujo del nido de abeja, un sustrato de espuma de celda y un sustrato de flujo de pared de nido de abeja. Preferentemente, el segundo sustrato de (al) es un sustrato de flujo a través de nido de abeja con una segunda composición del catalizador SCR. Preferiblemente, las composiciones del catalizador SCR primero y segundo son las mismas.

En general, el método se lleva a cabo en donde la cantidad de amoníaco o el precursor de amoníaco medido en el flujo de escape proporciona una tasa estequiométrica normalizada de entre 0,2 a 2.0.

En el método, el flujo de los gases de escape en el primer sustrato preferiblemente tiene una velocidad espacial de 30.000 a 90.000 horas⁻¹ a la potencia especificada.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en perspectiva de un sustrato de nido de abeja.

La Figura 2 es una vista de la sección transversal del sustrato de nido de abeja de la Figura 1 a lo largo de la Sección 2-2.

Las Figuras 3 A, 3B y 3C son las representaciones esquemáticas de tres materializaciones del sistema de tratamiento de emisiones de la invención.

La Figura 4 muestra un ejemplo de arquitectura de revestimiento en una vista transversal de flujo de nido de abeja a través del sustrato.

La Figura 5 muestra una sección transversal típica de un sustrato de tipo espuma.

La Figura 6 muestra el % de conversión de NO_x para la temperatura de los gases de prueba para una zona con recubrimiento del Sustrato del Catalizador Al.

La Figura 7 muestra el % de eliminación de NH₃ para la temperatura de los gases de prueba para una zona con recubrimiento del Sustrato del Catalizador Al.

La Figura 8 muestra el % de eliminación de NH₃ y el % de conversión de NO_x para sustratos del catalizador revestidos con una composición del catalizador de destrucción NH₃ a base de platino que utiliza una composición de gas de prueba con una velocidad espacial de 50.000 h⁻¹.

La Figura 9 muestra el % de eliminación de NH₃ y el % de conversión NO_x para sustratos del catalizador recubierto con una composición del catalizador de destrucción NH₃ basado en platino que utiliza una composición de gas de prueba con una velocidad espacial de 100,000 h⁻¹.

La Figura 10 muestra el % de eliminación de NH₃ y el % para hacer N₂O para sustratos del catalizador recubiertos con una composición de catalizador de destrucción NH₃ que contiene 0.071g/L de platino.

Definiciones

Los siguientes términos tendrán, a los efectos de la presente solicitud, los respectivos significados establecidos a continuación.

"Alúmina activada" tiene su significado habitual de una alúmina 5 de área de superficie BET alta, que se compone de una o más alúminas gamma-, theta- y delta alúminas.

"A la potencia nominal" se refiere a la potencia de salida máxima del motor.

"Área de superficie BET" tiene su significado habitual de referirse a los métodos Brunauer, Emmett, Teller para determinar el área de superficie por absorción de N₂. A menos que se indique específicamente lo contrario, todas las referencias en este documento al área de superficie de los componentes de soporte del catalizador componentes de apoyo u otros componentes de catalizadores significan área de superficie BET.

"Granel", cuando se utiliza para describir la forma física de un material (p. ej., con ceria), significa que el material está presente como partículas discretas que pueden ser tan pequeños como de 1 15 micrones de diámetro o menor, en lugar de haberse dispersado en la solución en otro material, como alúmina gamma. A modo de ejemplo, en algunas materializaciones de la invención, las partículas de ceria se mezclan con partículas de alúmina gamma para que la ceria esté presente a granel, a diferencia de, por ejemplo, las partículas alúmina de impregnación con soluciones acuosas de precursores de ceria que después de la calcinación se convierten en partículas alúmina.

"El componente cerio" significa uno o más óxidos de cerio (p. ej., CeO₂).

"Aguas abajo" y "Aguas arriba", cuando se utilizan para describir un artículo, el sustrato catalizador o la zona, se refiere a las posiciones relativas en el sistema de escape como se detecta en la dirección de flujo de la corriente del gas de escape.

"El soporte de área de superficie alta" significa que los materiales de soporte con un área de superficie BET que es aproximadamente mayor que 10 m²/g, preferiblemente mayor que 150 m²/g.

"Componente de metal del grupo platino" se refiere a los metales del grupo de platino u óxidos de los mismos. Los componentes de metal del grupo de platino preferidos son platino, iridio rodio, y combinaciones de los mismos.

Descripción detallada de la invención

Los solicitantes han encontrado un sistema que incorpora un artículo de catalizador integrado que tiene un catalizador SCR y un catalizador de destrucción de NH₃ en un solo sustrato que proporciona simultáneamente la eficiente conversión de NO_x y la destrucción de exceso de amoníaco. El artículo se compone de un sustrato con revestimiento que tiene dos zonas catalíticas; una zona de entrada adecuado para la reacción del SCR y una zona de salida adecuada para la destrucción (oxidación) de NH₃.

Una característica deseable del artículo es que la zona de salida (zona que contiene el catalizador de destrucción de NH₃) puede dar cabida a los inevitables excesos de amoníaco que emergen de la zona de entrada (zona que contiene el catalizador SCR) debido a los factores antes señalados, sin formar NO_x del exceso de amoníaco. El solicitante ha encontrado que limitando la cantidad del componente de metal del grupo de platino en el catalizador de destrucción de NH₃ a menos de 0.176 g/L (5 g/ ft³), se proporciona una conversión efectiva y selectiva de amoníaco a N₂ y H₂O sin formación de NO_x. Los sistemas de tratamiento de emisiones que emplean artículos de la zona asignada pueden reducir NO_x a N₂ mientras que simultáneamente proporcionan para al menos la reducción parcial de otros componentes de los gases de escape que incluyen hidrocarburos gaseosos no quemados, CO, y el SOF.

Otra característica deseable de emplear la destrucción de SCR- NH₃ del catalizador de destrucción en los sistemas de tratamiento de emisiones es un beneficio de ahorrar espacio ganado al integrar las funciones de dos catalizadores en un único sustrato. En algunas materializaciones de la invención, la integración de funciones del catalizador también alivia la carga de sustratos adicionales del alojamiento del en contenedores en el sistema de escape (a menudo también se conoce como "sustratos en conserva").

Además de la oxidación de cualquier adelanto de NH₃ que pasa sin reaccionar a través de la zona de entrada a N₂ y H₂O, la zona de salida de los artículos de la zona es también capaz de oxidar el CO y los hidrocarburos gaseosos a CO₂ y agua. Los catalizadores aptos para la oxidación del amoníaco se han mostrado también eficientes en el tratamiento del SOF en el escape de diésel que también contribuye a emisiones de partículas. Tales catalizadores están formulados preferiblemente para minimizar la oxidación de SO₂ a S O₃ porque las emisiones de S O₃ también contribuyen a emisiones de partículas.

Las Figuras 1 y 2 ilustran un flujo típico del tipo nido de abeja a través del sustrato que se puede utilizar en los artículos de la invención. El flujo de nido de abeja a través del sustrato tiene una superficie externa de 12, un extremo de entrada de 14 y un extremo de salida de 14'. Hay una variedad de canales paralelos 16 definida por elementos de la pared del sustrato 18. Cada canal tiene una entrada y salida correspondientes. El catalizador está recubierto sobre los elementos de la pared para que los gases fluyan a través de los canales que contactan con el catalizador. El sustrato tiene diferentes zonas recubiertas 20 (zona de entrada) y 21 (zona de salida) a través de la longitud de los canales. En la materialización que se muestra en la Figura 2, hay también una pequeña zona sin cubrir 22 entre las zonas recubiertas.

La Figura 4 representa un único canal de un flujo de nido de abeja recubierto a través del sustrato 10 que tiene un extremo de entrada 14, un extremo de salida 14', elementos de pared 18, un canal definido por los elementos de la pared 16, una zona de entrada 20 y una zona de salida 21. La zona de entrada tiene una composición del catalizador de SCR que está dispuesta sobre los elementos de la pared desde el extremo de entrada hacia el extremo de salida a una longitud que es menor que la longitud axial del sustrato. La zona de salida tiene una composición del catalizador de destrucción 29 de NH₃ dispuesta sobre los elementos de la pared desde el extremo de salida hacia el extremo de entrada a una longitud que es menor que la longitud axial del sustrato. Un elemento sin cubrir de los elementos de la pared forma una zona no recubierta 22 a lo largo de la longitud axial del sustrato.

Una materialización del creativo sistema de tratamiento de emisiones indicada como 10A se representa esquemáticamente en la Figura 3 A. El escape* que contiene sustancias contaminantes gaseosas (incluyendo hidrocarburos sin quemar, monóxido de carbono y NO_x) y material de partículas se transporta del motor 19 to a la posición aguas abajo en el sistema de escape donde se añade un reductor, por ejemplo, amoníaco o precursor de amoníaco, a la corriente de escape. El reductor se inyecta en forma de aerosol a través de una boquilla (no se muestra) en la corriente de escape. La acuosa de urea que se muestra en una línea 25 puede servir como el precursor de amoníaco que se puede mezclar con aire en otra línea 26 en una estación de mezcla 24. La válvula 23 se puede utilizar para medir las cantidades precisas de acuosa urea que se convierten a amoníaco en la corriente de escape.

El flujo de los gases de escape con el añadido de amoníaco se transmite al sustrato del catalizador de destrucción de la zona SCR- NH_3 12 (también llamado incluyendo las reivindicaciones como "el primer sustrato"). Al pasar a través del primer sustrato 12, el componente NO_x de la corriente de escape se convierte a través de la reducción catalítica selectiva de NO_x con NH_3 a N_2 y H_2O . Además, el exceso de NH_3 que sale de la zona de entrada se convierte a través de la oxidación en la zona de salida a N_2 y H_2O . Además, se observa que los otros componentes del escape se queman por la acción del catalizador de SCR y el catalizador de destrucción NH_3 . Por ejemplo, típicamente al menos alguna porción de los hidrocarburos gaseosos no quemados, el monóxido de carbono y las materias de partículas en la corriente de escape se convierten en componentes inofensivos a través del contacto con las composiciones catalíticas del primer sustrato. El primer sustrato es típicamente un flujo a través del sustrato monolito.

Una materialización alternativa del sistema de tratamiento de emisiones, señalado como 1 IB se representa en la Figura 3B que contiene un segundo sustrato 27 interpuesto entre el inyector de NH_3 y el primer sustrato 12. En esta materialización, el segundo sustrato se recubre con una composición del catalizador de SCR que puede ser la misma composición que se utiliza para cubrir el primer sustrato 13 o una composición diferente. Una característica favorable en esta materialización es que las composiciones del catalizador de SCR que se utilizan para cubrir el sustrato se puede seleccionar para optimizar la conversión de NO_x para las condiciones de funcionamiento característico de este sitio a lo largo del sistema de escape. Por ejemplo, el segundo sustrato se puede cubrir con una composición del catalizador de SCR que es es más apropiada para temperaturas más alta de funcionamiento experimentadas en segmentos aguas arriba del sistema de escape, mientras que se puede utilizar otra composición de SCR para cubrir el primer sustrato (por ejemplo, la zona de entrada del primer sustrato) que es más apropiada para enfriar la temperatura de escape que está experimentadas en segmentos aguas abajo del sistema de escape.

En la materialización que se representa en la Figura 3B, el segundo sustrato 27 puede ser ambos, un flujo de nido de abeja a través del sustrato, un sustrato de espuma de celda abierta o un sustrato de flujo de pared de nido de abeja. En el caso de configuraciones de esta materialización donde el segundo sustrato es un sustrato de flujo de pared o un filtro de espuma de celda abierta de alta eficiencia, el sistema puede eliminar más del 80% del material de partículas incluyendo la fracción de hollín y el SOF. Se ha descrito un sustrato de flujo de pared recubierto de SCR y su utilidad en la reducción de NO_x y material de partículas, por ejemplo, en tramitación con la Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 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 de la planta de inyección de amoníaco/precursor de amoníaco. Por ejemplo, en la materialización representada en la Figura 3C un catalizador de oxidación es dispuesto en un sustrato del catalizador 34. El sistema de tratamiento de emisiones 11C se suministra con el primer sustrato 12 y opcionalmente incluye un segundo sustrato 27. En esta materialización, el flujo de los gases de escape se transmite primero al sustrato del catalizador 34 donde por lo menos algunos de los hidrocarburos gaseosos, CO y materiales de partículas se queman para componentes inofensivos. Además, una fracción significativa de NO del componente de NO_x del escape se convierte en NO_2 . Una mayor proporción de NO_2 en el componente de NO_x facilita la reducción de NO_x en N_2 y H_2O en el/los catalizador(es) de SCR aguas abajo.

Composiciones del catalizador de SCR

Las composiciones adecuadas del catalizador de SCR que se pueden utilizar para cubrir la zona de entrada del primer sustrato y/o el segundo sustrato (en materializaciones representadas en la Figura 3B) se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos N° 4.961.917 (la patente "917") y 5.516.497 (la patente "497"). Las composiciones descritas en la patente '917 incluyen uno o ambos de un promotor de hierro y cobre presente en una zeolita en una cantidad de alrededor de 0,1 a 30 por ciento en peso, y preferentemente de alrededor de 1 a 5 por ciento en peso, del peso total del promotor más la zeolita. Además de su capacidad para catalizar la reducción de NO_x con NH_3 a N_2 , las composiciones descritas pueden promover la oxidación del exceso de NH_3 con O_2 , especialmente para las composiciones que tengan mayores concentraciones de promotor.

Las zeolitas utilizadas en esas composiciones son resistentes a la intoxicación por azufre, mantienen un alto nivel de actividad durante el proceso de SCR, y son capaces de la oxidación del amoníaco de exceso con oxígeno. Estas zeolitas tienen tamaño de poro lo suficientemente grande para permitir la adecuada circulación de las moléculas de reactivo de NO_x y NH_3 dentro, y las moléculas del producto N_2 y H_2O fuera, el sistema de poros en la presencia de moléculas de óxido de azufre resultantes del corto plazo de intoxicación de azufre, sulfato y/o depósitos resultantes del largo plazo de intoxicación de sulfuro. El sistema de poros de tamaño adecuado está interconectado en las tres dimensiones cristalográficas. Como se deduce de los cualificados en el arte de la zeolita, la estructura de las zeolitas presenta una compleja estructura de poros que tengan más o menos conexiones recurrentes de manera regular, intersecciones y similares. Los poros con una característica particular, como un diámetro de dimensión dada o configuración transversal, se dice que son dimensionales si los poros no se cruzan con otros poros. Si los poros se cruzan sólo dentro de un mismo plano con otros poros, los poros de esa característica se dice que están interconectados en dos (cristalográfico) dimensiones. Si los poros se cruzan con otros poros tumbados ambos en el mismo plano y en otros planos, se dice que tales poros están interconectados en tres dimensiones, es decir,

"tridimensional". Se ha encontrado que las zeolitas que son muy resistentes al envenenamiento por sulfato, lo que brinda una buena actividad tanto para el proceso de SCR y la oxidación de amoníaco con oxígeno, y que mantiene una buena actividad, incluso cuando se somete a altas temperaturas, condiciones hidrotermales y venenos de sulfato, son las zeolitas que tienen poros las que presentan un diámetro de poro de al menos 0,7 nm (7 angstroms) y están interconectadas en tres dimensiones. Sin el ánimo de estar ligado por ninguna teoría, se cree que la interconexión de los poros de por lo menos 0,7 nm (7 angstroms) de diámetro en tres dimensiones ofrece buena movilidad a las moléculas de sulfato a través de la estructura de la zeolita, lo que permitirá que las moléculas de sulfato se liberen del catalizador para liberar a un gran número de sitios absorbentes disponibles para el reactivo NOx y las moléculas NH₃ y el reactivo NH₃ y las moléculas O₂. Las zeolitas que reúnan los criterios precedentes son adecuadas para utilizarlas en las prácticas de la presente invención; las zeolitas específicas que cumplen estos criterios son USY, Beta y ZSM-20. Otras zeolitas también pueden satisfacer los criterios anteriormente mencionados.

Cuando se depositan sobre sustratos* monolíticos como las composiciones del catalizador SCR se depositan en una concentración de al menos 0,0793 g/ cm³ (l .3 g/in³) para garantizar que se alcanza la deseada reducción de NOx y los niveles de extracción de partículas y para asegurar una durabilidad adecuada del catalizador en la utilización prolongada. En una materialización preferida, hay por lo menos 0,109 g/ cm³ (1.8 g/ in³) de composición de SCR y, en particular, 0,109 a 0,159 g/ cm³ (1,8 a 2,6 g/ in³), dispuestos en el monolito.

La preparación de composiciones de zeolita intercambiadas con metales base que incluyen composiciones de cobre intercambiadas se describen en la patente '497.

En una materialización preferida de la invención, la composición del catalizador SCR que está recubierta en la zona recubierta monolítica es una zeolita de cobre intercambiado. Estas composiciones suelen tener un catalizador de SCR eficaz que funcionar a un rango de temperatura de 150 a 550 °C.

Otras composiciones del catalizador de SCR incluyen composiciones basadas en vanadio de SCR. Por ejemplo, se prefiere un catalizador de SCR que es una composición de óxidos mezclados V₂ O₅/W03/ TiO₂ -- Tales composiciones basadas en vanadio tienen un rango de funcionamiento eficaz de 200 a 500 °C. Las composiciones adecuadas basadas en vanadio se describen también, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos Nº 4.883.113 (la patente "113). Las composiciones del catalizador descritas en la patente "113 contienen óxidos de titanio, tungsteno y vanadio como ingredientes activos, y se pueden formar en los componentes portadores que incluyen zeolitas naturales y sintéticas, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-alúmina, sílice-alúmina-magnesia, sílice y titania-sílice.

Composiciones del catalizador de destrucción NH₃

El catalizador de destrucción NH₃ está compuesto por un componente de metal del grupo de platino disperso en un soporte de óxido inorgánico refractario. Cuando el catalizador de destrucción NH₃ se deposita en el soporte de monolito, el componente de metal del grupo platino está presente desde 0,176 a 0,176 g/L (0.5 a 0.5 g/ ft³). En estas concentraciones el componente de metal del grupo de platino es eficaz para la oxidación del amoníaco para formar N₂, pero ha disminuido la tendencia a provocar la oxidación de amoníaco para formar NOx. Tal como se ha descrito anteriormente, las mayores concentraciones de platino en la composición son susceptibles de promover la conversión del exceso de amoníaco para NOx y no para N₂. Por otra parte, es deseable una disminución de los niveles de los componentes de metal del grupo platino para minimizar la formación de sulfatos que contribuyen a la masa de la materia de partículas que se descargan a la atmósfera.

Los componentes de metal del grupo de platino preferidos son platino, rodio y componentes de iridio. Lo más preferente del componente de metal del grupo de platino es un componente de platino.

En las materializaciones de la invención, donde el platino se utiliza en el catalizador de destrucción NH₃, el componente de platino puede estar sulfatado para moderar la actividad catalítica del componente de platino y controlar la formación de NOx. La sulfatación se puede realizar por el tratamiento de la composición con ácido sulfúrico o, alternativamente, sometiendo la composición recubierta final a una corriente de escape procedente de un motor de combustión que utiliza combustible que contiene niveles más altos de componente de sulfuro (p. ej., > 350 ppm).

Un material del catalizador de destrucción preferido de NH₃ está compuesto de platino disperso sobre uno o ambos a granel de ceria y alúmina activada. Tales composiciones son similares a las descritas en la Patente de Estados Unidos Nº. 5,462,907. El material catalítico se puede preparar en forma de una suspensión acuosa de partículas de ceria pilas y alúmina, las partículas están impregnadas de un agua dispersable o un precursor de platino de agua soluble. La suspensión se puede aplicar al portador, secado y calcinado para formar un revestimiento de material catalítico ("revestimiento delgado") al respecto. Por lo general, las partículas de ceria y alúmina se mezclan con agua y un acidificante, tales como ácido acético, ácido nítrico o ácido sulfúrico, y la bola molida a un tamaño de partículas deseado. Alternativamente la suspensión se puede secar y calcinar antes de ser revestida sobre el soporte.

El componente metálico del catalizador de platino es preferible que se incorpore en las partículas de ceria o en las partículas de ceria y alúmina. La ceria-alúmina actúa no sólo como catalizador si no también como soporte para el componente de metal catalítico del platino. Esa incorporación con el precursor de platino también puede llevarse a cabo después de que el material catalítico de alúmina ceria esté recubierto de un recubrimiento por un soporte adecuado, impregnando el soporte recubierto con una solución de un precursor de platino adecuado, seguido de secado y calcinación. No obstante, preferentemente, las partículas de ceria o ambas, las partículas de ceria y las de alúmina se impregnan con un precursor de platino adecuado antes de un revestimiento de material catalítico se aplica al de ceria-alúmina y material catalítico se aplica al soporte. En cualquier caso, el metal de platino se añade al material catalítico de ceria-alúmina como, por ejemplo, una solución de un compuesto de platino soluble, la solución que sirve para impregnar las partículas de ceria y alúmina (o el recubrimiento de ceria-alúmina en el soporte), que se puede secar y el platino fijar al respecto. La fijación se puede llevar a cabo por calcinación o por tratamiento con sulfuro de hidrógeno o por otros medios conocidos, para dar el metal en forma de agua insoluble.

En general, la suspensión de ceria y de partículas de alúmina activada, con solución de platino, se depositará en el sustrato portador, seca y calcina para adherir el material catalítico al portador y, revertir el compuesto de platino al metal elemental o su óxido. Los precursores adecuados de platino para utilizar en el proceso anterior incluyen cloruro de potasio de platino, platino de amonio tiocianato, hidróxido de platino solubilizado de amina y ácido cloroplatinico, como es bien sabido en la técnica. Durante la calcinación, o al menos durante la fase inicial de la utilización del catalizador, estos compuestos, si están presentes, se convierten en el elemento de metal de platino activo catalíticamente o su óxido.

Cuando el material catalítico se aplica como un revestimiento delgado a un portador adecuado, tal como se ha descrito arriba, las proporciones de ingredientes se expresan convencionalmente como peso de material por unidad de volumen bruto del catalizador, ya que esta medida acomoda la presencia de diferentes densidades de celdas, espesores de pared, pasos de flujo de gas, etc. (Gramos por centímetro cúbico (" g/cm^3 ") las unidades se utilizan para expresar la cantidad de componentes relativamente abundantes como el material catalítico de ceria-alúmina, y (gramos por litro (" g/L ") las unidades se utilizan para expresar la cantidad de ingredientes utilizados escasamente, tal como el metal de platino. Para aplicaciones típicas de escape diésel, el material catalítico de ceria-alúmina de la presente invención generalmente puede comprender de aproximadamente (0.0152 a alrededor de $0.244 \text{ g}/\text{cm}^3$) preferiblemente de aproximadamente (0.015 a alrededor de $0.183 \text{ g}/\text{cm}^3$) del soporte recubierto y el sustrato, y de 0.0176 a $0.176 \text{ g}/\text{L}$ (0.5 a $5 \text{ g}/\text{ft}^3$) de platino.

En general, se pueden añadir otros ingredientes a la composición del catalizador de la presente invención, como los estabilizadores térmicos convencionales de la alúmina, por ejemplo, óxidos de metal de tierras raras tales como ceria. Es bien conocida la técnica de la estabilización térmica de ceria y alúmina de alta área de superficie para prevenir la conversión de fase a menos catalíticamente efectivo bajo formas del área de la superficie. Estos estabilizadores térmicos pueden ser incorporados en ceria a granel o en alúmina activada a granel, para impregnar las partículas con (o alúmina), por ejemplo, una solución de compuestos solubles del metal estabilizador, por ejemplo, una solución de nitrato de aluminio en el caso de la estabilización de ceria a granel. La impregnación es luego seguida por secado y calcinación de las partículas de ceria impregnadas para convertir el nitrato de aluminio impregnado en la alúmina.

Por otra parte, las composiciones del catalizador pueden contener otros ingredientes catalíticos como otros promotores de metal básico o similares. Sin embargo, en una materialización, la composición del catalizador de la invención presente consiste esencialmente solamente del área de superficie alta de ceria y área de superficie alta de alúmina, preferiblemente presente en una proporción de peso de $1.5:1$ a $1:1.5$, con o sin estabilizadores termales impregnados en el mismo, y, de 0.176 a $0.176 \text{ g}/\text{L}$ (0.5 a $5 \text{ g}/\text{ft}^3$) de platino.

Configuración preferida del sistema

En una configuración preferida de la invención, la zona del catalizador de destrucción de SCR- NH_3 tiene un zona de entrada formada con una composición del catalizador de vanadio basado en SCR, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{W03}/\text{TiO}_2$, y una zona de salida formada con composición del catalizador de destrucción basado en platino de NH_3 , $\text{Pt}/\text{CeCVAIaCh}$. Una característica deseable de esta configuración es que la composición basada en platino, además de su actividad de oxidación de NH_3 , también puede reducir NO_x a rangos de temperaturas inferiores donde la composición basada en vanadio es ineficaz. Esta propiedad catalítica amplía el rango de temperatura efectivo del artículo sobre el cual NO_x se puede convertir a N_2 .

En otra configuración preferida de la invención, el sustrato del catalizador de destrucción de la zona de SCR- NH_3 tiene una zona de entrada formada con una composición de zeolita beta de cobre intercambiado y una zona de salida formada con una composición del catalizador de destrucción basada en platino de NH_3 , $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La velocidad espacial del catalizador de destrucción del combinado SCR y NH_3 es normalmente de 5.000 a 100.000 hr^{-1} , y de preferencia, de 30.000 a 90.000 h^{-1} . En cualquier aplicación habrá un rango de velocidades espaciales que resulta del rango de la fuente de motor o de escape: El sistema catalizador en un coche de canales,

por ejemplo, funcionará típicamente a velocidades especiales más altas comparado con un camión pesado. La velocidad espacial del gas de escape a través de la zona de salida solo (NH_3 zona de destrucción)) está normalmente entre 40.000 a 200.000 hr^{-1} , y de preferencia entre 50.000 a 150.000 hr^{-1} . Generalmente, las velocidades espaciales más altas son más preferibles a temperaturas de escape por encima de 350°C. Las velocidades espaciales más bajas que corresponden a una zona de destrucción más grande de NH_3 son menos deseables debido al aumento de costes asociados con la utilización del metal del grupo de platino más alto.

El portador (Sustrato)

Los portadores utilizados para el primer sustrato deberían ser relativamente inertes con respecto a la composición catalítica dispersada sobre la misma. Los portadores preferidos están compuestos de materiales similares a la cerámica como, cordierita a-alúmina, nitruro de silicio, carburo de silicio, circonio, mulita, espodumena, alúmina- sílice-magnesia o silicato de circonio, o metales refractarios tales como acero inoxidable. En una materialización preferida, los portadores son preferiblemente del tipo mencionado a veces como portadores de nido de abeja o monolíticos, que comprende un cuerpo cilíndrico unitario que tiene una pluralidad de pasos de flujo de gas finos, sustancialmente paralelos que se extienden a través y conectando ambas caras finales del portador para proporcionar un tipo de portador de "flujo a través". Tal portador monolítico puede contener hasta aproximadamente 108,5 (700) o más canales de flujo ("celdas") por centímetro cuadrado (pulgada cuadrada) de sección transversal, aunque se pueden utilizar muchas menos. Por ejemplo, el portador puede tener desde aproximadamente 1,08 a 139,5 (7 a 900), por lo general más de 31,0 a 62,0 (200 a 400), celdas por centímetro cuadrado ("cpsCm") (pulgadas cuadradas ("cpsí)).

En materializaciones de la invención de un segundo sustrato tal como se muestra en la Figura 3B, el segundo sustrato puede ser del tipo a través del flujo o un filtro de espuma de celda abierta, como se describe arriba, o bien puede ser del tipo flujo de pared. Los sustratos de flujo de pared son útiles para apoyar las composiciones del catalizador de SCR composiciones que tienen una pluralidad de canales de flujo , sustancialmente paralelo, que se extienden a lo largo del eje longitudinal del sustrato. Por lo general, cada paso está bloqueado en un extremo del cuerpo de sustrato, y con canales alternativos bloqueados en caras extremas opuestas. Tales portadores monolíticos pueden contener hasta aproximadamente 108,5 (700) o más canales de flujo (o "celdas") por centímetro cuadrado (pulgada cuadrada) de sección transversal, aunque puede ser mucho menos utilizado. Por ejemplo, el portador puede tener desde aproximadamente 1,08 a 93,0 (7 a 600), por lo general más de 15,5 a 62,0 (100 a 400), celdas por centímetro cuadrado ("cpscm") (pulgadas cuadradas ("cpsí)). Las celdas pueden tener secciones transversales que son rectangulares, cuadradas, circulares, ovalados, triangulares, hexagonales, o son de otras formas poligonales. Los sustratos de flujo de pared normalmente tienen un espesor de pared entre 0,0078 y 0,39 mm (0.002 y 0,1 pulgadas). Los sustratos de flujo de pared preferidos tienen un grosor de pared de entre 0,0078 a 0,39 mm (0.002 y 0.1 pulgadas). Los filtros útiles de flujo de pared que se pueden utilizar para el segundo sustrato se discuten en la Solicitud co-pendiente de Patente de Estados Unidos Serie N° 10/634.659 , presentada el 5 de agosto de 2003 .

En materializaciones alternativas de la invención, el segundo sustrato puede ser un sustrato de espuma de celda abierta que contiene una pluralidad de poros, la Figura 5 muestra una sección transversal típica de un sustrato de espuma. La espuma 33 es una espuma de celda abierta y el revestimiento del catalizador 30 se deposita en las paredes 32 de las celdas 31. La estructura de celda abierta de la espuma proporciona el sustrato con revestimiento con un área de gran superficie del catalizador por volumen. Un flujo de los gases de escape pasa a través del sustrato en el extremo de entrada al extremo de la salida del sustrato fluye a través aunque la pluralidad de celdas definidas por las paredes de la espuma en contacto con la capa del catalizador depositada en las paredes de las celdas.

El sustrato de espuma puede estar compuesto por materiales metálicos o cerámicos. Ejemplos de espumas de cerámica se describen la Patente de Estados Unidos N° 6.077.600 . Los portadores de espuma cerámica han formado paredes a partir de fibras recubiertas con materiales cerámicos. Los sustratos en forma de espumas de metal son bien conocidos en la técnica anterior, p. ej., véase la Patente de Estados Unidos N° 3.111.396 .

El artículo de la zona recubierta se puede preparar disponiendo la composición del catalizador de destrucción de SCR y NH_3 destrucción en un flujo de nido de abeja a través del sustrato. La composición del catalizador de SCR se puede combinar con agua y se la reduce para alcanzar un tamaño medio de partícula de < 10 μ para formar una composición de recubrimiento. Las soluciones de recubrimiento se depositan sobre los sustratos por métodos bien conocidos de estas técnicas normales. Así, por ejemplo, en una preparación típica de sustrato de nido de abeja, una capa del catalizador de SCR se puede preparar mojando el sustrato del extremo de la entrada en un depósito que contiene un volumen suficiente de la solución de recubrimiento para que el sustrato esté recubierto por una longitud deseada del sustrato para formar la zona de entrada. El sustrato recubierto se puede secar posteriormente. Para formar la zona de salida, el extremo de salida del sustrato se sumerge en una solución que contiene la solución finalmente triturada del catalizador de destrucción de NH_3 a la longitud deseada. Todo el sustrato entonces se seca y se calcina. Se deja un espacio de por lo menos (0,25 pulgadas) entre la zona de los dos catalizadores a fin de evitar la contaminación de las composiciones de los dos catalizadores, y cualquier posible pérdida de actividad catalítica causada por la mezcla de las dos composiciones.

Un sistema de dosificación reductor se proporciona aguas arriba del catalizador de destrucción de la zona SCR NH_3 para inyectar un reductor de NO_x la corriente de escape. Como se describe en la Patente de Estados Unidos N°. 4.963.332, se puede detectar el NO_x aguas arriba y aguas abajo del convertidor catalítico, y se puede controlar una válvula de dosificación intermitente por las señales de aguas arriba y aguas abajo. En configuraciones alternativas, los sistemas descritos en las Patentes de Estados Unidos N° 5.522.218, donde el ancho de pulso del inyector se controla desde mapas de temperatura de los gases de escape y de las condiciones de funcionamiento del motor, como rpm del motor, la marcha de la transmisión y la velocidad del motor. Se hace referencia también a la discusión de los sistemas de medición del pulso de reducción en la Patente de Estados Unidos N° 6.415, 602. En general, la cantidad de amoníaco o el precursor de amoníaco medido en el flujo de escape proporciona una tasa estequiométrica normalizada de entre 0,2 a 2,0.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero, por supuesto, no se deben interpretar en modo alguno limitando su alcance.

Ejemplo 1 - Preparación del sustrato de la zona con una zona de entrada que tiene una composición del catalizador de cobre- intercambiado beta-zeolita y una zona de salida que tiene un catalizador que contiene platino (Sustrato del catalizador A1).

El sustrato catalizador A1 era una zona del sustrato catalizador recubierto que contiene una zona de entrada que tiene una composición del catalizador de cobre intercambiado beta-zeolita como un catalizador de SCR y una zona de salida que contiene una composición del catalizador de platino como un catalizador de destrucción de NH_3 .

La preparación de la solución de recubrimiento utilizada para formar el catalizador de SCR se describe a continuación (Solución A1). El cobre intercambiado (3-zeolita (5733,6 g) se combina con un surfactante (0,10% por peso de sólidos), 90% de ácido acético (2,0% por peso de sólidos) y agua suficiente para formar una solución que contenga el 38% por peso de sólidos. La mezcla se blanquea continuamente para que el 90% de las partículas tengan un tamaño de partícula de 13 micras. El acetato de circonio (266,4 g) se agrega, y se mezcla continuamente en un mezclador de alto cizallamiento durante 20 min. La solución se diluye con más agua para formar la solución de recubrimiento que contiene 36% por peso de sólidos.

La preparación de la solución de recubrimiento (Solución B3) utilizada para formar el catalizador de destrucción de NH_3 se describe a continuación. En primer lugar, se prepara una solución de platino dispersada en ceria a granel (Solución B1). Se combina ceria a granel (2758,72 g) con agua suficiente para formar una solución que contiene 60% por peso de sólidos. Se añade una solución acuosa de hidróxido de platino (17,68 g) a la mezcla, y la solución resultante se mezcla durante 5 min. Se añade el 90% de ácido acético (7,0 % por peso de sólidos de ceria) y surfactante (0,05 % por peso de sólidos totales) y la solución se muele continuamente para que el 90% de las partículas tengan un tamaño de partícula de 8 micras.

En primer lugar, se prepara una solución de platino dispersada en ceria a granel (Solución B2). Se combina gamma alúmina (3238,50 g) con agua suficiente para formar una solución que contiene el 50% por peso de sólidos. Se añade una solución acuosa de amina solubilizada de hidróxido de platino (17,68 g) a la mezcla, y la solución resultante se mezcla durante 10 min. Se añade 90% de ácido acético (7,5 % por peso de sólidos de alúmina) y surfactante (0,07% por peso de sólidos totales) a la solución y la solución se muele continuamente de modo que el 90% de las partículas tiene un tamaño de partícula de 8 micras.

La solución B1 y la solución B2 se combinan y se mezclan durante 10 min para formar la solución B3. La solución B3 se diluye con más agua para formar una solución de revestimiento que contiene el 50% por peso de sólidos.

Las soluciones A1y B3 se utilizan para cubrir un 62,0 cpscm (400 cpsi), 24,13 cm (9,5 pulgadas) de diámetro x 19,05 cm (7,5 pulgadas) de largo del sustrato de nido de abeja de cordierita. En primer lugar, el catalizador de destrucción de NH_3 se aplicado al sustrato utilizando un procesos dos capas. El extremo de salida se sumerge en la Solución B3 a una profundidad de aproximadamente 5,08 cm (2 in). El sustrato recubierto se retira del depósito de inmersión y el exceso de solución se deja escurrir. Para ajustar la solución y eliminar además la solución de exceso, se pasa el aire comprimido a través del sustrato. El drenaje y los pasos de soplado del aire se llevan a cabo cuidadosamente para prevenir que la solución contacte con el segmento sin recubrimiento del sustrato. El sustrato se seca y se calcina. La segunda capa de la Solución B3 se aplica entonces de manera idéntica, y el sustrato se seca y se calcina otra vez. En segundo lugar, la composición del catalizador de SCR se aplica a la entrada del sustrato. El extremo de entrada del sustrato se sumerge en la Solución A1 a una profundidad de aproximadamente 12,7 cm (5 in). Se deja, por lo tanto, un espacio de 1,27 cm (0,5 pulg.) entre las dos zonas revestimiento. El sustrato con revestimiento se retira de la inmersión y se deja escurrir el exceso de solución. Una vez más el aire presurizado se pasa cuidadosamente a través del sustrato para evitar el contacto con la zona de salida con la Solución A1. El sustrato se seca y se calcina. La segunda capa de la Solución A1 se aplica entonces de manera idéntica, y otra vez, el sustrato se seca y se calcina.

La zona de entrada del sustrato con revestimiento final contiene 0,131 g/ cm³ (2,15 g/ in³) de cobre □ zeolita 0,0047 g/ cm³ (0,07 g/ in³) de cobre), y 0,006 g/ cm³ (0,10 g/ in³) de Zr O₂.

5 La zona de salida del sustrato con revestimiento final contiene 0,082 g/ cm³ (1,35 g/ in³) de Al₂ O₃, 0,070 g/ cm³ (1,15 g/ in³) de CeO₂, y 0,076g/L (2 g/ ft³) de Pt.

Este sustrato con revestimiento se designa como catalizador del Sustrato A-I.

10 Ejemplo 2 - Preparación del sustrato de la zona con una zona de entrada que tiene una composición del catalizador basado en vanadio y una zona de salida que tiene un catalizador que contiene platino-Sustrato D-1.

15 El D-1 es un zona del sustrato recubierta que contiene una zona de entrada que tiene una composición del catalizador basada en vanadio como un catalizador de SCR y una zona de salida que contiene una composición del catalizador de platino como un catalizador de destrucción de NH₃.

20 La preparación de la solución de recubrimiento (Solución C1) utilizada para formar el catalizador de SCR se describe a continuación. Se añade metavanadato de amonio (2001.96 g) a una solución caliente de ácido cítrico en agua. La mezcla se agita durante 30 min y luego se enfría a temperatura ambiente. Se agrega sílice coloidal (4666,57 g) y agua adicional a la mezcla fría, y la mezcla resultante se mezcla durante 5 min utilizando un mezclador de cizallamiento alto. Una primera parte de 10 wt.% de tungsteno (VI) óxido disperso sobre dióxido de titanio (74665,17 g) se añade a la mezcla y la mezcla resultante se mezcla durante 5 minutos, se añade hidróxido de amonio en incrementos para ajustar el pH de la mezcla a 5.0-5.5, y la mezcla continúa durante 5 min. adicionales. Una segunda porción de 10 wt.% óxido de tungsteno dispersa en dióxido de titanio (18666.29 g) se añade a la mezcla, y la mezcla resultante se mezcla durante 5 min. Se añade a incrementos hidróxido de amonio para ajustar el pH de la mezcla a 5.0 - 5.5, y la mezcla continúa durante 5 min. adicionales. Se añade en incrementos sal de amonio del ácido poliacrílico para ajustar la viscosidad de la mezcla. Se agrega agua adicional para alcanzar un contenido de sólidos del 41% por peso. La solución resultante se designa como Solución C1.

30 Las soluciones C1 y B3 (se preparan como en el ejemplo descrito arriba en el Ejemplo 1) se utilizan para cubrir un sustrato de 62.0 cpscm (400 cpsi), 26. 67 cm (10,5 pulgadas) de diámetro x 15,24 cm (6 pulgadas) de largo de nido de abeja de cordierita. En primer lugar, el catalizador de destrucción de NH₃ se aplica al sustrato utilizando un proceso de dos capas. El extremo de salida del sustrato se sumerge en la Solución B3 a una profundidad de 5.08 cm (2 in). El sustrato recubierto se retira del depósito de inmersión y el exceso de solución se deja escurrir. El aire presurizado se pasa a través del sustrato cuidadosamente para evitar el contacto de la Solución B3 con la zona de aguas arriba. El sustrato se seca y se calcina. La segunda capa de la Solución B3 se aplica entonces de manera idéntica, y el sustrato se seca y se calcina otra vez.

40 Luego la composición del catalizador de SCR se aplica a la entrada del sustrato utilizando un proceso de dos capas. El extremo de salida del sustrato se sumerge en la Solución C1 a una profundidad de 8.89 cm (3,5 in). Para ajustar la solución y eliminar además la solución de exceso, se pasa el aire comprimido a través del sustrato. El drenaje y los pasos de soplado del aire se llevan a cabo cuidadosamente para prevenir que la solución contacte con otros segmentos del sustrato. El sustrato se seca y se calcina. La segunda capa de la Solución C1 se aplica entonces de manera idéntica, y el sustrato se seca y se calcina.

45 La zona de entrada del sustrato revestido contiene 0.142 g/ cm³ (2.33 g/ in³) de WO₃ sobre TiO₂, y 0,003 g/ cm³ (0,05 g/ in³) de V₂ O₅, 0,079 g/ cm³ (0,12 g/ in³) de Si O₂.

50 La zona de salida del sustrato con revestimiento final contiene 0,082 g/ cm³ (1,35 g/ in³) de Al₂ O₃, 0,070 g/ cm³ (1,15 g/ in³) de CeO₂, y 0,0706 g/L (2 g/ ft³) de Pt.

Este sustrato con revestimiento se designa como catalizador del Sustrato B-I.

55 Ejemplo 3 - Evaluación del sustrato del catalizador Al para conversión de NOx y eliminación de NH₃

60 Las muestras para evaluación se cortan previamente en núcleos o se quita el corazón a partir de piezas más grandes utilizando la longitud total del sustrato. Cada muestra es de aproximadamente 2.54 cm (1 pulg) de diámetro. Antes de probar los nidos de abejas se recortan a una sección transversal aproximadamente cuadrada y se cuentan el número total de celdas expuestas al flujo de gas. Sabiendo el número de celdas abiertas, la "densidad de la celda de nido de abeja" (celdas por centímetro cuadrado (pulgada cuadrada) y la longitud de la muestra, es posible determinar con precisión el flujo de gas para lograr una velocidad espacial. La velocidad espacial tiene unidades de 1/horas (hr⁻¹) y se calcula con el flujo de gas referido a las condiciones estándar de ingeniería (20 °C y 1 atm). Para asegurar que el gas fluye a través de la muestra, una placa de cerámica se envuelve alrededor de la muestra y, a continuación, el conjunto se monta a presión en una muestra de metal.

65

Las evaluaciones se realizan utilizando una composición de gas de ensayo que contiene 500 ppm de amoníaco, 500 ppm de NO, 10% de oxígeno y 5% de vapor de agua y nitrógeno de equilibrio. NOx y amoníaco se miden en la entrada y salida del catalizador. La velocidad espacial de la composición del gas de prueba es de 60.000 hr⁻¹. El rango de temperatura probado en las muestras es de 200 a 450°C. En la evaluación de la capacidad del catalizador para tratar el NOx, se informa del rendimiento del catalizador como la conversión de NOx, en base a la concentración de entrada de NO. En la evaluación de la capacidad de rendimiento del catalizador para tratar el amoníaco, se informa del rendimiento del catalizador como la desaparición de porcentaje de amoníaco, junto con la eliminación de porcentaje de NO (o indicación de porcentaje), basado en la concentraciones de amoníaco de entrada. Los datos generados para la conversión de %NOx se muestran en la Figura 6. Los datos generados para la eliminación de NH₃ se muestran en la Figura 7.

En un conjunto de ensayos, el sustrato del catalizador A1 se coloca en el soporte de muestra en la dirección convencional, donde la primera zona de encuentro con la composición del gas de ensayo contiene la composición del catalizador de SCR. Los datos generados de la curva al poner el sustrato en el soporte de muestra en esta dirección se designa como "Convencional" en las Figuras 6-7.

En otro conjunto de ensayos, el sustrato del catalizador A1 se coloca en el soporte de muestra en la dirección inversa, donde la primera zona de encuentro con la composición del gas de ensayo contiene la composición del catalizador de destrucción NH₃. Los datos generados de la curva al poner el sustrato en el soporte de muestra en esta dirección se designa como "Inverso" en las Figuras 6-7.

La eficiencia de eliminar NH₃ se mantiene durante todo el intervalo de prueba de la temperatura. Como se muestra en la Figura 7 cuando el sustrato catalizador A1 se coloca en el soporte de muestra en la dirección convencional o en la dirección inversa, la eliminación de NH₃ alcanza un máximo cerca de 250°C, y la eliminación supera el 80% entre 250 - 450°C.

La orientación del sustrato del catalizador con respecto al camino del flujo de la composición del gas de ensayo tiene un efecto significativo en la conversión de NOx. Como se muestra en la Figura 6, cuando el sustrato del catalizador A1 se coloca en el soporte de la muestra en la dirección convencional, la conversión de NOx alcanza un máximo de 250°C, con >90% de conversión a 250°C. Las conversiones de NOx disminuyen algo a temperaturas más altas. Sin embargo, incluso a 450°C, la conversión de NOx todavía supera el 60%. En contraste, cuando el sustrato del catalizador CI se coloca en el soporte de la muestra en la dirección inversa, el rendimiento de conversión de NOx se reduce substancialmente. Además, a temperaturas >300°C, la cantidad de NOx que sale de la salida del sustrato en realidad supera la cantidad que está en la composición de gas de prueba que se introduce en el sistema.

Los datos generados por el sustrato del catalizador A1 verifica el concepto de recubrimiento de la zona con respecto a la conversión de NOx y las conversiones de NH₃. En particular, el sustrato del catalizador A1 muestra ambas la conversión de NOx y las eficiencias de eliminación de NH₃ a temperaturas de 250 a 450°C, cuyas temperaturas se encuentran típicamente en aplicaciones de escape de los motores diésel.

Ejemplo 4 - Evaluación de la composición del catalizador de Pt/CeO₂/Al₂O₃ como un catalizador de destrucción de NH₃

Las evaluaciones se llevan a cabo en sustratos del catalizador para determinar la carga de Pt que se optimiza para la alta eliminación de NH₃ y la baja formación de NOx ("hacer NOx"). Las composiciones varían en la concentración del componente de platino cuando se dispone sobre el sustrato. Los sustratos de prueba contienen cualquiera 0.0176, 0.0706 o 0.176 g/L (0.5, 2.0 o 5.0 g/ ft³) de Pt. Las composiciones del catalizador de Pt/ CeO₂/Al₂O₃, se preparan como se describe para la Solución B3 en el Ejemplo 1.

Las muestras para la evaluación se quitan del corazón de piezas más grandes. Cada muestra es aproximadamente de 2.54 cm (1 pulgada) de diámetro y 15.24 cm (seis pulgadas) de largo. Antes de la prueba, la muestra se recorta a una sección transversal aproximadamente cuadrada y se cuenta el número total de celdas expuestas al flujo de gas. Sabiendo el número de celdas abiertas, "la densidad del nido de abeja" (celdas por centímetro cuadrado (pulgada cuadrada) y la longitud de la muestra, es posible determinar con precisión el flujo de gas para lograr una velocidad espacial. La velocidad espacial tiene las unidades de 1/horas (hr⁻¹) y se calcula con el flujo de gas que se refiere a las condiciones estándar de ingeniería (20 °C, 1 atm). Para asegurar que el gas fluye solamente a través de la muestra, una placa de cerámica se envuelve alrededor de la muestra y, a continuación, todo el conjunto se monta a presión en un soporte de muestra de metal.

Las composiciones de gas de prueba se utilizan en las evaluaciones que contienen amoníaco de 1000 ppm, que se suministra como amoníaco en nitrógeno, 10% oxígeno, 5% vapor de agua y el resto de nitrógeno. En algunas prueba no se añade óxido nítrico (NO), pero en todas las pruebas de NO, se miden el N₂O y el N₂O en la entrada y salida del catalizador. Se informa del rendimiento del catalizador como la desaparición de porcentaje de amoníaco, junto con la eliminación de porcentaje de NO (o la indicación de porcentaje), basado en la concentraciones de entrada de NO y de amoníaco.

En un primer conjunto de pruebas, los sustratos del catalizador que contiene 0.0176, 0.0706 y 0.176 g/L (0.5, 2.0 y 5.0 g/ ft³) de Pt se evalúan en la corriente de gas de prueba a temperaturas de entrada en un rango de 150 a 400°C. El gas de prueba se hace funcionar a una velocidad espacial de 50,000 hr⁻¹ (Figura 8) y 100,000 hr⁻¹ (Figura 9). Como se muestra en las Figuras 8-9, hay una mejoría de 50 a 60°C en la temperatura de apagado del amoníaco aumentando el Pt desde 0.0176 a 0.0706 g/L (0.5 a 2.0 g/ ft³) a 50,000 y 100,000hr⁻¹. Sin embargo, el aumento de la carga de Pt de 0.0176 a 0.0706 g/L (2 a 5 g/ ft³) no mejora además el apagado. NOx hace que aumente con el aumento de las concentraciones de Pt y el aumento de la temperatura.

La Figura 10 muestra el % de eliminación de NH₃, el % de NOx hace y el de N₂O produce (ppm) cuando la composición del gas de prueba se pasa a través del sustrato del catalizador que contiene 0.0176 g/L (2.0 g/ ft³) de Pt a 50,000 hr⁻¹ y 100,000 hr⁻¹. En esta concentración de Pt, la eliminación del 50% de NH₃ se consigue a 220°C a 50,000 hr⁻¹, mientras que a 100 K hr⁻¹, la eliminación del 50% de NH₃ se consigue a 240°C. El grado de hacer NOx es casi independiente de la velocidad espacial. A una velocidad espacial de 50,000 hr⁻¹, el hacer de NOx es entre 30 a 40%. La cantidad de N₂O formada es mayor a 100,000 hr⁻¹ que a 50,000 hr⁻¹.

En resumen, para el catalizador de destrucción de NH₃, existe una ventana estrecha de cargas de Pt que se traduce en una buena eliminación de NH₃ y baja producción de NOx.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo del catalizador que se compone de un sustrato que se compone de una zona del catalizador de entrada y una zona del catalizador de salida, donde dicho sustrato tiene un extremo de entrada, un extremo de salida, una longitud comprendida entre el extremo de entrada al extremo de salida, elementos de pared y una pluralidad de canales definidos por los elementos de pared;
donde la composición del catalizador de SCR se dispone sobre los elementos de la pared desde el extremo de entrada hacia el extremo de salida a una longitud que es menor que la longitud axial del sustrato para formar una zona catalítica de entrada;
y una composición del catalizador de destrucción de NH_3 que se compone de un componente de meta del grupo de platino que se dispersa en un óxido de metal refractario, donde la composición de catalizador de destrucción de NH_3 se dispone sobre los elementos de la pared desde el extremo de salida hacia el extremo de entrada a una longitud que es menor que la longitud axial del sustrato para forma una zona catalítica de salida;
y donde hay un componente de metal del grupo de platino desde 0.0176 a 0.176 g/L (0.5 a 5 g/ ft³) en la zona catalítica de salida y hay una zona no recubierta de al menos 6.35 mm (0.25 pulgadas) entre las zonas de entrada y de salida.
2. Un sistema de tratamiento de emisiones, que se compone de:
 - (a) un inyector para medir periódicamente amoníaco o un precursor de amoníaco en una corriente de escape;
 - (b) un sustrato que se compone de una composición del catalizador de SCR, de aguas abajo del inyector; donde el sustrato tiene un extremo de entrada, un extremo de salida, una longitud que se extiende entre el elemento de entrada al elemento de salida, elementos de la pared y una pluralidad de canales definidos por los elementos de la pared;
 donde la composición del catalizador de SCR se dispone sobre los elementos de la pared desde el extremo de entrada hacia el extremo de salida a una longitud que es menor que la longitud axial del sustrato para formar una zona de entrada;
una composición del catalizador de destrucción de NH_3 que se compone de un componente de metal del grupo de platino dispersa sobre un óxido de metal refractario, donde la composición del catalizador de destrucción de NH_3 se dispone sobre los elementos de la pared desde el extremo de salida hacia el extremo de entrada a una longitud que es menor que la longitud axial del sustrato para formar una zona de salida; y
donde hay un componente de metal del grupo de platino desde 0.0176 a 0.176 g/L (0.5 a 5 g/ ft³) en la zona de salida y hay una zona no recubierta de al menos 6.35 mm (0.25 pulgadas) entre las zonas de entrada y de salida.
3. El artículo de la reivindicación 1 o el sistema de tratamiento de las emisiones de la reivindicación 2, donde el componente de metal del grupo de platino se selecciona del grupo que consiste de componentes de platino, paladio, rodio e iridio, y sus combinaciones.
4. El artículo de la reivindicación 1 o del sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 2, donde la composición del catalizador de destrucción de NH_3 además se compone de un componente de cerio.
5. El artículo o el sistema de tratamiento de emisión de la reivindicación 4, donde el componente cerio se encuentra a granel.
6. El artículo de la reivindicación 1 o del sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 2, donde la composición del catalizador de destrucción de SCR se compone de V_2O_5 , W O_3 y TiO_2 .
7. El artículo de la reivindicación 1 o del sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 2, donde la composición del catalizador de destrucción de SCR se compone de zeolita.
8. El artículo o el sistema de tratamiento de emisión de la reivindicación 7, donde la zeolita contiene una zeolita de cobre intercambiado.
9. El artículo o el sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 7, donde la zeolita incluye un promotor de hierro presente en la zeolita en una cantidad de desde 0.1 a 30 por ciento por peso del peso total del promotor más zeolita.
10. El artículo de la reivindicación 1, donde el sustrato se selecciona del grupo que consiste de un sustrato de flujo a través de nido de abeja y un sustrato de flujo de pared de nido de abeja.
11. El artículo de la reivindicación donde el sustrato es un sustrato de flujo a través de nido de abeja.
12. El sistema del tratamiento de emisiones de la reivindicación 2, además se compone de un sustrato adicional interpuesto y en comunicación fluida con el inyector y el sustrato.

13. El sistema de tratamiento de las emisiones de la reivindicación 12, donde el sustrato y el sustrato adicional se seleccionan del grupo que consiste de un sustrato de flujo a través de nido de abeja, un sustrato de espuma de celda abierta y un sustrato de flujo de pared de nido de abeja.

14. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 13, donde el sustrato adicional es un sustrato de flujo a través de nido de abeja que se compone de una composición del catalizador adicional de SCR.

15. El artículo de la reivindicación 1 o el sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 2, donde el componente de metal del grupo de platino se sulfata.

16. Un método para reducir las emisiones de NOx en la corriente de escape producida a partir de un motor de combustión interno, el método de se compone de:

- (a) medición del amoníaco a intervalos periódicos o precursor del amoníaco en el flujo de escape;
- (b) paso de la corriente de escape a través de un sustrato que se compone de una composición del catalizador de SCR; donde el sustrato tiene un extremo de entrada, un extremo de salida, una longitud comprendida entre el extremo de entrada al extremo de salida, elementos de pared y una pluralidad de canales definidos por los elementos de pared;

donde la composición del catalizador de SCR está dispuesto sobre los elementos de la pared desde el extremo de entrada hacia el extremo de salida a una longitud que es menor que la longitud axial del sustrato para formar una zona de entrada;

donde la composición del catalizador de destrucción de NH₃ se compone de un componente de metal del grupo de platino dispersado en el óxido de metal refractario, donde la composición del catalizador de destrucción de NH₃ se dispone en los elementos de la pared desde el extremo de salida hacia el extremo de entrada a una longitud que es menor que la longitud axial del sustrato para formar una zona de salida; y
donde hay desde 0.0176 a 0.176 g/L (0.5 a 5 g/ ft³) del componente de metal del grupo de platino en la zona de salida y hay una zona sin recubrimiento de al menos 6.35 mm (0.25 pulgadas) entre las zonas de entrada y salida.

17. El método de la reivindicación 16, donde la cantidad de amoníaco o el precursor de amoníaco medido en el flujo de escape proporciona una tasa estequiométrica normalizada de entre 0,2 a 2,0..

18. El método de la reivindicación 16, además se compone de (a) que pasa la corriente de escape a través del sustrato adicional que se compone de una composición del catalizador de SCR adicional, después de (a) y antes de (b).

Figura 1

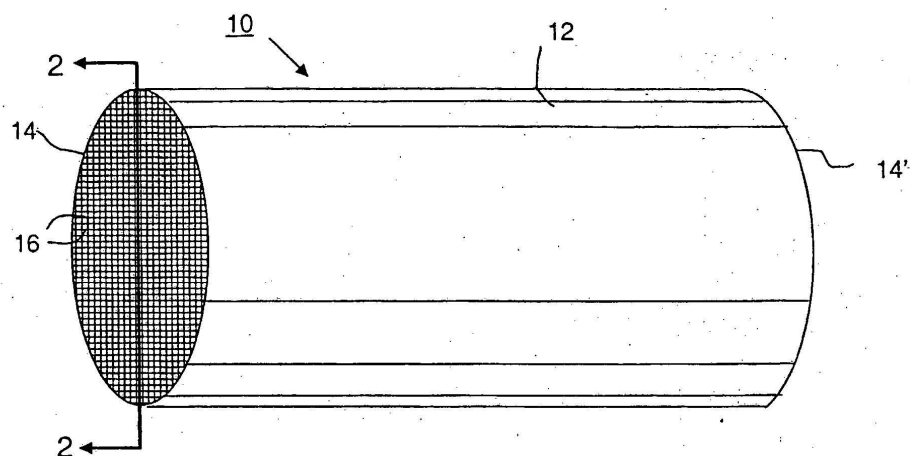


Figura 2

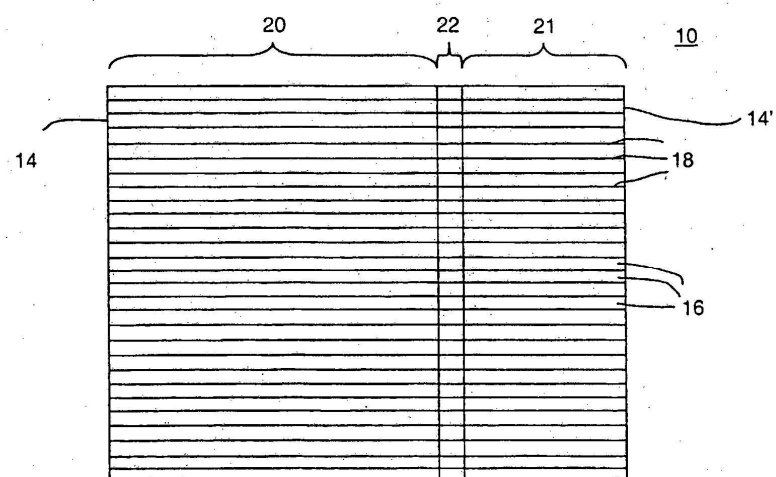


Figura 3A

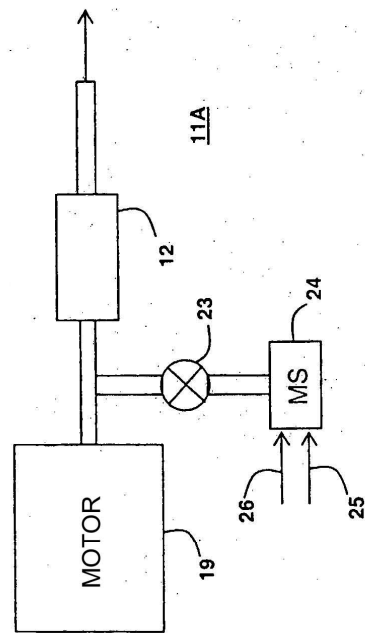


Figura 3B

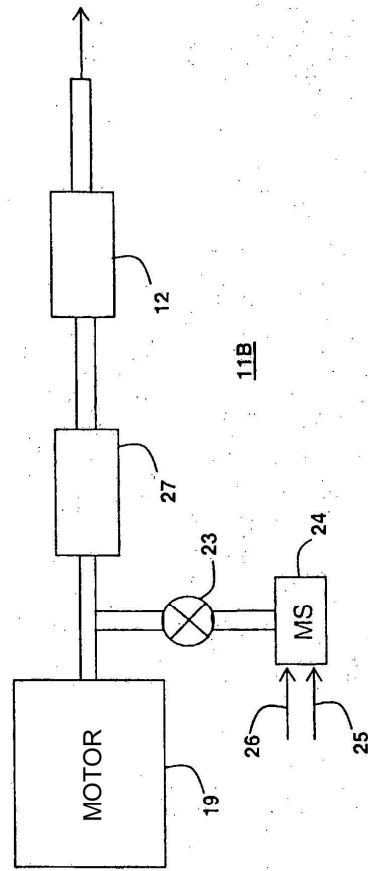
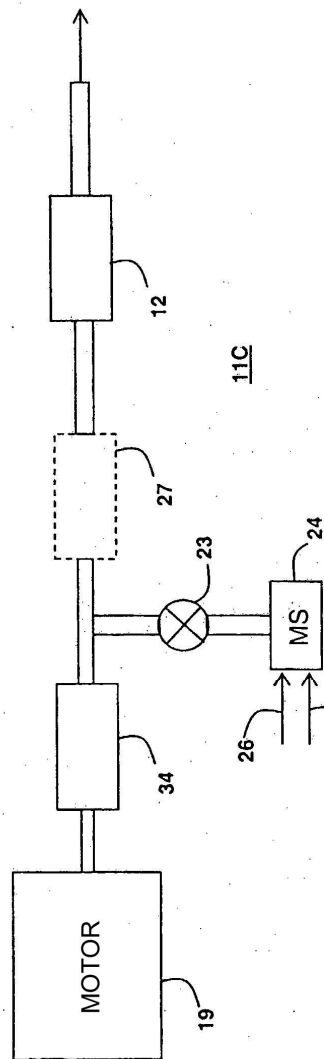


Figura 3C



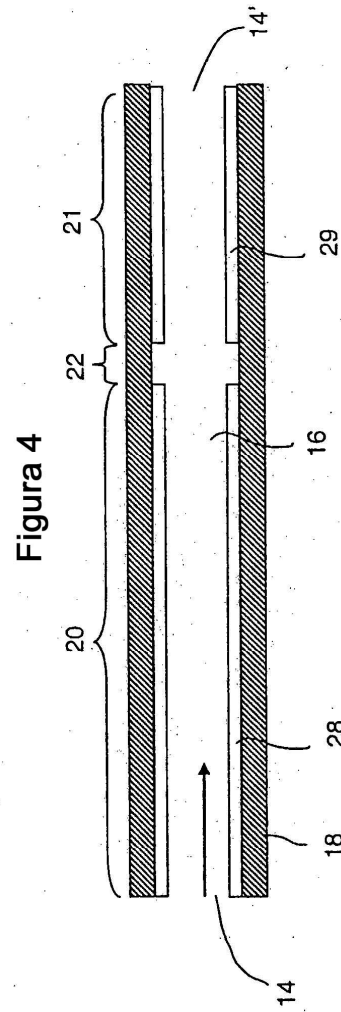


Figura 5

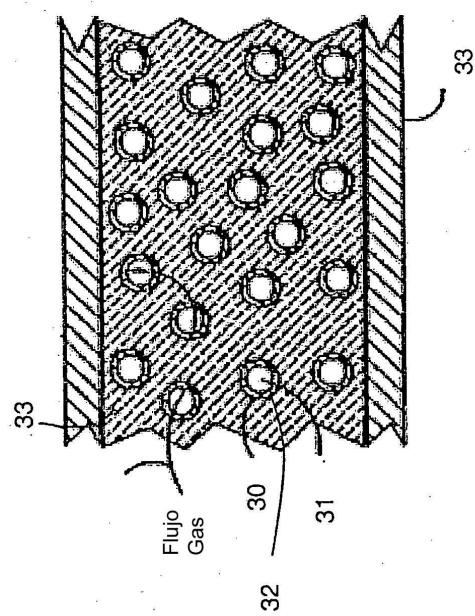


Figura 6

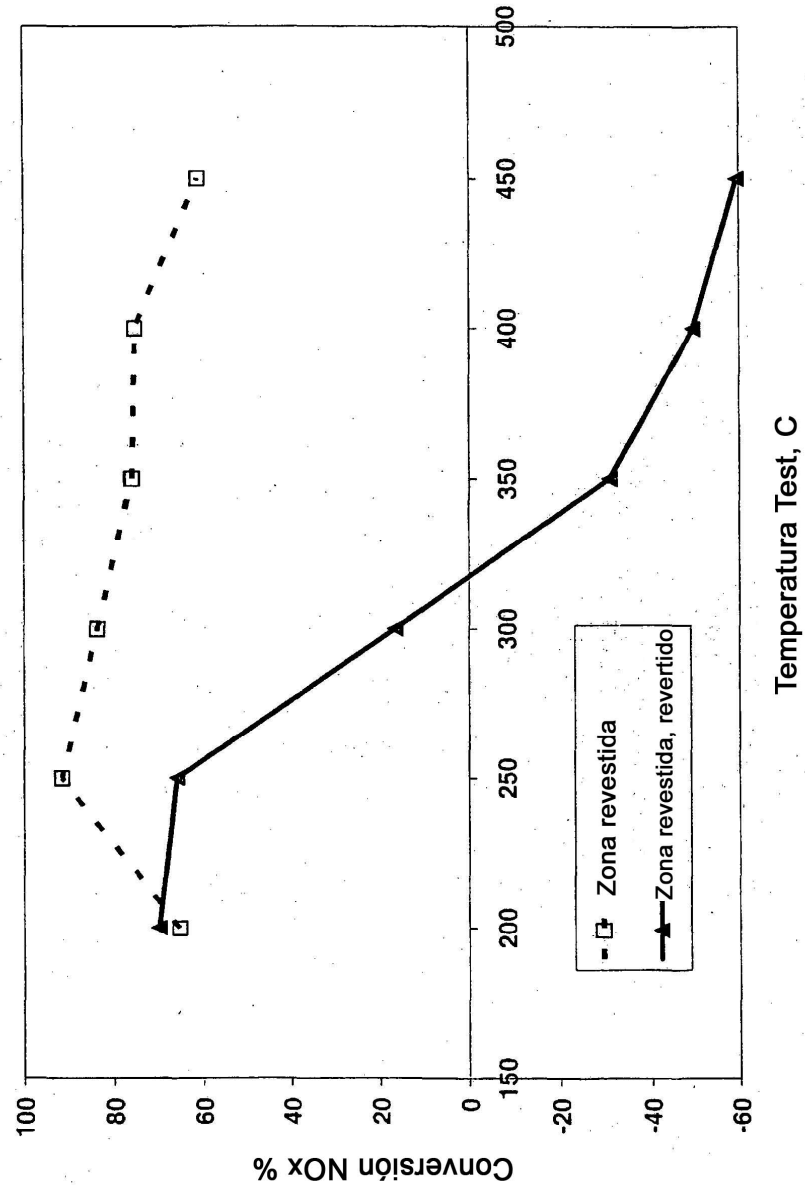


Figura 7

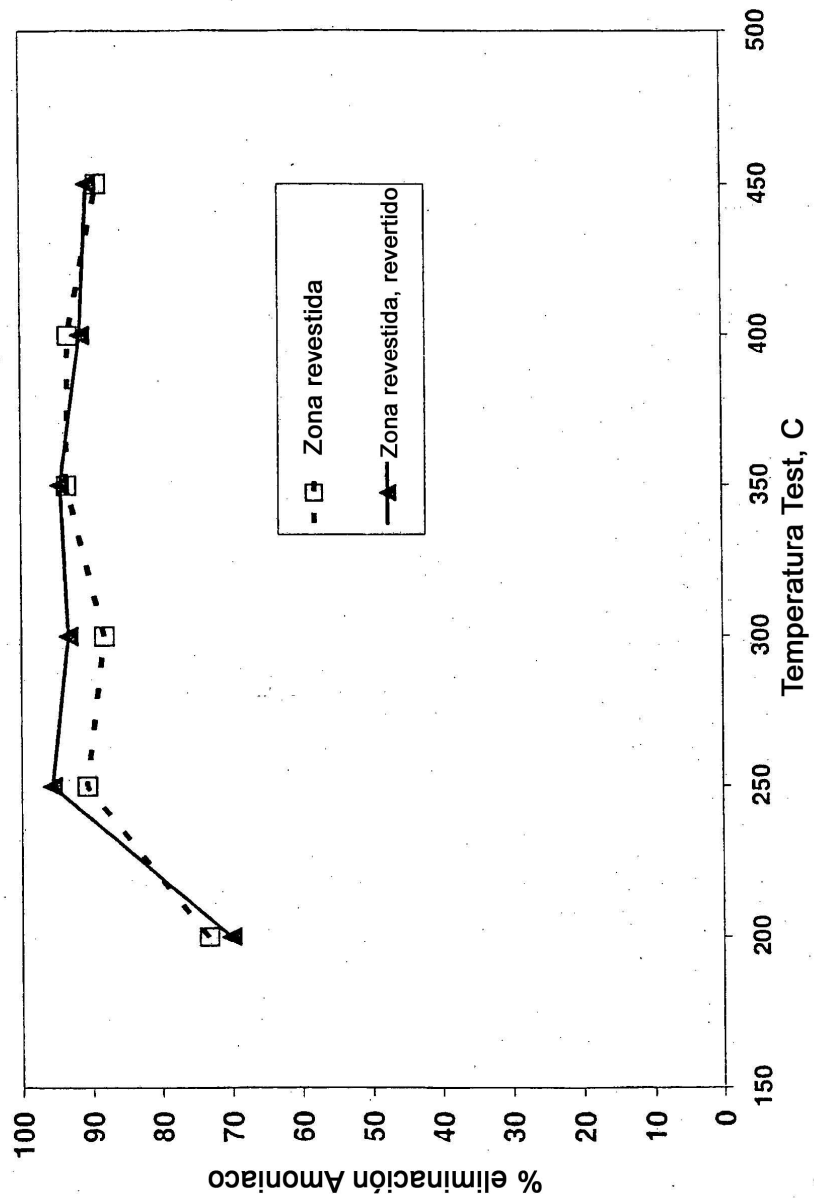


Figura 8

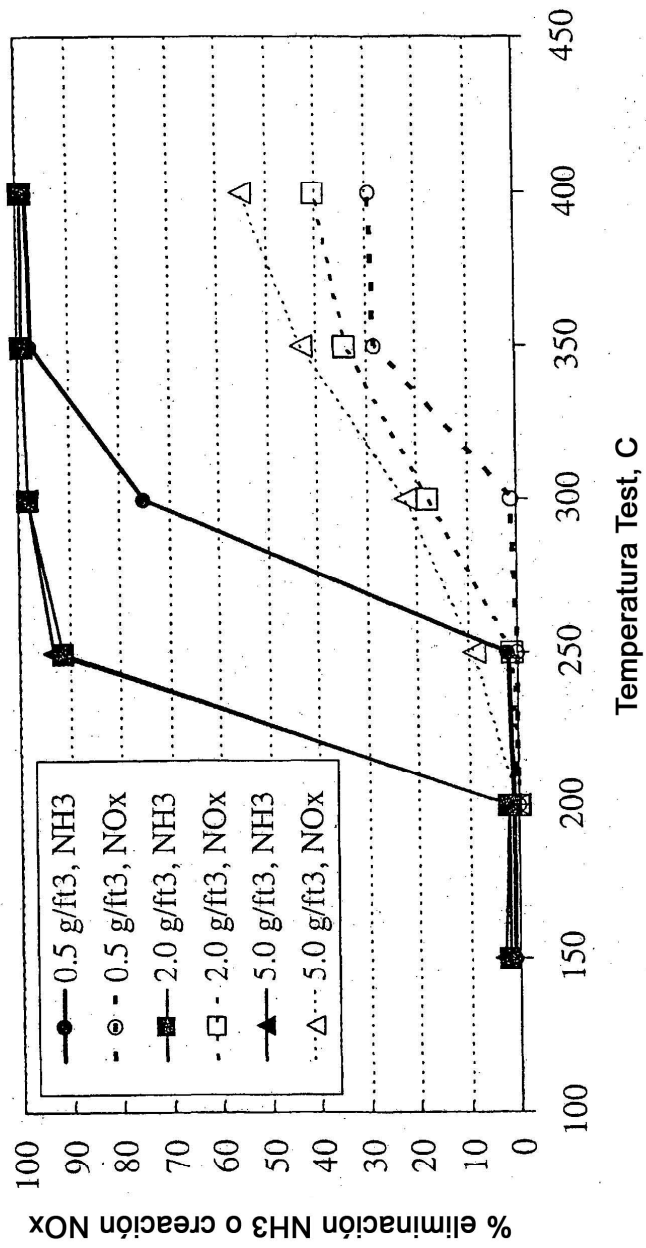


Figura 9

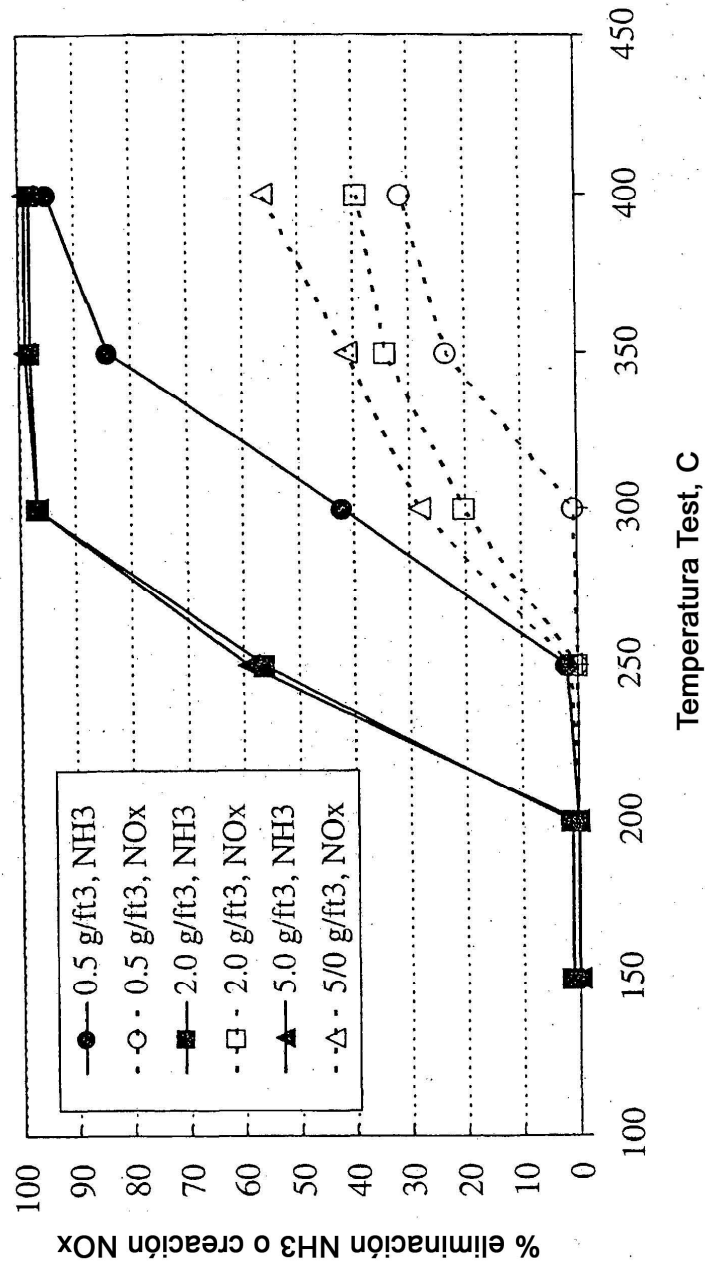


Figura 10

