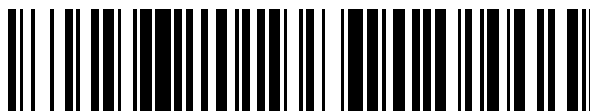


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 691**

51 Int. Cl.:

B01D 53/94 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
F01N 3/28 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)
F01N 3/023 (2006.01)
F01N 13/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2004 E 09000346 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2042227**

54 Título: **Sistema y método de tratamiento de emisiones usando un filtro SCR**

30 Prioridad:

05.08.2003 US 634659

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

23.11.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PATCHETT, JOSEPH, ALLAN;
DETLING, JOSEPH CHARLES y
PRZYBYLSKI, ELIZABETH, ALINA**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 551 691 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

5 Sistema y método de tratamiento de emisiones usando un filtro SCR.

10 La presente invención se refiere a un sistema de tratamiento de emisiones que tiene un catalizador de oxidación aguas arriba de un filtro de hollín recubierto con un material eficaz en la reducción catalítica selectiva (SCR) de NOx por un reductor, por ejemplo, amoníaco. En una realización, el sistema proporciona un método eficaz de descontaminación simultánea de óxidos de nitrógeno (NOx), materia en partículas e hidrocarburos gaseosos presentes en corrientes de gases de escape de motores diésel.

15 Los gases de escape de motores diésel son una mezcla heterogénea que contiene no solo emisiones gaseosas tales como monóxido de carbono ("CO"), hidrocarburos sin quemar ("HC") y óxidos de nitrógeno ("NOx"), sino también materiales en fase condensada (líquidos y sólidos) que constituyen las llamadas partículas o materia en partículas. Frecuentemente, las composiciones y sustratos de catalizador sobre las que las composiciones se disponen se proporcionan en sistemas de escape de motores diésel para convertir ciertos o todos de estos componentes de los gases de escape en componentes inocuos. Por ejemplo, los sistemas de gases de escape de diésel pueden contener uno o más de un catalizador de oxidación de diésel, un filtro de hollín y un catalizador para la reducción de NOx.

20 Los catalizadores de oxidación que contienen metales del grupo del platino, metales básicos y combinaciones de los mismos son conocidos por facilitar el tratamiento del gas de escape de motores diésel, promoviendo la conversión de tanto los contaminantes gaseosos de HC como de CO y alguna proporción de la materia en partículas mediante la oxidación de estos contaminantes en dióxido de carbono y agua. Tales catalizadores han estado generalmente contenidos en unidades llamadas catalizadores de oxidación diésel (DOC), que se colocan en el tubo de escape de motores diésel para tratar los gases de escape antes de que se descarguen a la atmósfera. Además de las conversiones de HC gaseosos, CO y materia en partículas, los catalizadores de oxidación que contienen metales del grupo del platino (que normalmente están dispersos sobre un soporte de óxido refractario) también promueven la oxidación de óxido nítrico (NO) en NO₂.

25 Las emisiones totales de materia en partículas de los gases de escape de diésel comprenden los tres componentes principales. Un componente es el sólido, la fracción carbonácea sólida seca o fracción de hollín. Esta materia carbonácea seca contribuye a las emisiones de hollín visibles comúnmente asociadas a los gases de escape de diésel. Un segundo componente de la materia en partículas es la fracción orgánica soluble ("SOF"). La fracción orgánica soluble se denomina algunas veces la fracción orgánica volátil ("VOF"), terminología que se usará en el presente documento. La VOF puede existir en gases de escape de diésel bien como un vapor o bien como un aerosol (finas gotitas de condensado líquido) dependiendo de la temperatura de los gases de escape de diésel. Está generalmente presente como líquidos condensados a la temperatura de recogida de partículas estándar de 52 °C en gases de escape diluidos, como se indica por una prueba de medición estándar, tales como el Procedimiento de Ensayo Federal Transitorio de los EE.UU. de Vehículos Pesados. Estos líquidos resultan de dos fuentes: (1) aceite lubricante barrido de las paredes de los cilindros del motor cada vez que los pistones suben y bajan; y (2) combustible diésel sin quemar o parcialmente quemado.

35 El tercer componente de la materia en partículas es la llamada fracción de sulfato. La fracción de sulfato se forma a partir de pequeñas cantidades de componentes de azufre presentes en el combustible diésel. Se forman pequeñas proporciones de SO₃ durante la combustión del diésel, que a su vez se combina rápidamente con agua en el gas de escape para formar ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico se recoge como una fase condensada con las partículas como aerosol, o se adsorbe sobre los otros componentes en partículas, y así se añade a la masa de TPM.

40 Una tecnología de tratamiento posterior clave para la reducción de materia con alto contenido en partículas es el filtro de partículas de diesel. Hay muchas estructuras de filtro conocidas que son eficaces en eliminar materia en partículas del gas de escape de diésel, tales como filtros de flujo de pared en panal de abeja, filtros de fibra enrollada o compactada, espumas de células abiertas, filtros de metal sinterizado, etc. Sin embargo, los filtros de flujo de pared cerámica, descritos más adelante, reciben la mayor atención. Estos filtros pueden eliminar más del 90% del material en partículas del gas de escape de diésel. El filtro es una estructura física para eliminar partículas del gas de escape, y las partículas que se acumulan aumentarán la contrapresión del filtro sobre el motor. Así, las partículas que se acumulan tiene que ser continuamente o periódicamente quemadas del filtro para mantener una contrapresión aceptable. Desafortunadamente, las partículas de hollín de carbón requieren temperaturas superiores a 500 °C para arder bajo condiciones de gases de escape ricas (pobres) en oxígeno. Esta temperatura es superior a la que normalmente está presente en el gas de escape de diésel.

45 Generalmente se introducen suministros para reducir la temperatura de combustión del hollín con el fin de proporcionar la regeneración pasiva del filtro. La presencia de un catalizador promueve la combustión del hollín, regenerándose así los filtros a temperaturas accesibles dentro de los gases de escape del motor diésel bajo ciclos de carga realistas. De esta forma, un filtro de hollín catalizado (CSF) o filtro de partículas de diesel catalizado

(CDPF) es eficaz en proporcionar >80% de reducción de materia en partículas junto con combustión pasiva del hollín que se acumula, promoviendo así la regeneración del filtro.

Futuros patrones de emisiones adoptados en todo el mundo también tratarán las reducciones de NOx de gases de escape de diésel. Una tecnología de reducción de NOx demostrada aplicada a fuentes estacionarias con condiciones de gases de escape empobrecidas es la reducción catalítica selectiva (SCR). En este proceso, los NOx se reducen con amoníaco (NH₃) a nitrógeno (N₂) sobre un catalizador normalmente compuesto de metales básicos. La tecnología es capaz de reducción de NOx superior al 90%, y así representa uno de los mejores enfoques para lograr los objetivos de reducción de NOx agresivos. La SCR está en desarrollo para aplicaciones móviles, con urea (normalmente presente en una disolución acuosa) como la fuente de amoníaco. La SCR proporciona conversiones eficientes de NOx en tanto que la temperatura del gas de escape esté dentro del intervalo activo de temperatura del catalizador.

Aunque pueden proporcionarse sustratos separados que contienen cada uno catalizadores para tratar los componentes discretos del gas de escape en un sistema de gases de escape, se desea el uso de menos sustratos para reducir el tamaño global del sistema, para facilitar el ensamblaje del sistema y para reducir el coste global del sistema. Un enfoque para lograr este objetivo es recubrir el filtro de hollín con una composición de catalizador eficaz para la conversión de NOx en componentes inoocuos. Con este enfoque, el filtro de hollín catalizado asume dos funciones de catalizador: la eliminación del componente en partículas de la corriente de gases de escape y la conversión del componente de NOx de la corriente de gases de escape en N₂.

Los filtros de hollín recubiertos que pueden lograr los objetivos de reducción de NOx requieren una carga suficiente de composición de catalizador SCR sobre el filtro de hollín. La pérdida gradual de la eficacia catalítica de las composiciones que se producen con el tiempo mediante la exposición a ciertos componentes perjudiciales de la corriente de gases de escape aumenta la necesidad de mayores cargas de catalizador de la composición de catalizador SCR. Sin embargo, la preparación de filtros de hollín de flujo de pared recubiertos con mayores cargas de catalizador puede conducir a contrapresión inaceptablemente alta dentro del sistema de gases de escape. Por tanto, son deseables las técnicas de recubrimiento que permiten mayores cargas de catalizador sobre el filtro de flujo de pared, aunque todavía permitan que el filtro mantenga las características de flujo que logran contrapresiones aceptables.

Un aspecto adicional a considerar en el recubrimiento del filtro de flujo de pared es la selección de la composición de catalizador SCR apropiada. Primero, la composición de catalizador debe ser duradera de manera que mantenga su actividad catalítica SCR incluso después de una exposición prolongada a mayores temperaturas que son características de la regeneración de filtros. Por ejemplo, la combustión de la fracción de hollín de la materia en partículas frecuentemente conduce a temperaturas superiores a 700 °C. Tales temperaturas convierten muchas composiciones de catalizador SCR comúnmente usadas, tales como óxidos mixtos de vanadio y titanio, en menos catalíticamente eficaces. Segundo, las composiciones de catalizador SCR tienen preferentemente un intervalo de temperaturas de operación suficientemente ancho de manera que puedan acomodar los intervalos de temperatura variables a los que opera el vehículo. Normalmente se encuentran temperaturas inferiores a 300 °C, por ejemplo, en condiciones de carga baja, o en el arranque. Las composiciones de catalizador SCR son preferentemente capaces de catalizar la reducción del componente de NOx del gas de escape para lograr objetivos de reducción de NOx, incluso a menores temperaturas de los gases de escape.

El estado de la técnica contiene descripciones del uso de composiciones de catalizador SCR, filtros de hollín y combinaciones de los mismos para la reducción de tanto los componentes de NOx como en partículas de gases de escape de diésel. Estas referencias se describen a continuación.

La publicación denominada "Kokai" de solicitud de patente japonesa 3-130522, por ejemplo, desvela el tratamiento de gases de escape de diésel caracterizado por el uso de un inyector de amoníaco y filtro cerámico poroso que tiene un catalizador de desnitración dentro de los poros. El filtro está instalado en la estela de los gases de escape de motores diésel. El filtro poroso cerámico comprende una capa de trayecto de poros finos aguas arriba y una capa de partículas cerámicas de trayectoria en el lado aguas abajo sobre la que se soportó el catalizador de desnitración. La capa fina puede soportar un catalizador de combustión de platino o de paladio o de otro hidrocarburo. El gas de escape de diésel que contiene carbón sin quemar pasa a través del filtro cerámico poroso y las partículas de carbón se filtran sobre la superficie. El gas que contiene óxidos nítricos y el amoníaco pasa a través del lado que contiene el catalizador de desnitración del filtro y los óxidos nítricos se reducen a nitrógeno y agua. El catalizador de oxidación en el lado aguas arriba hace que el componente en partículas se quemé catalíticamente.

La patente de Estados Unidos N° 4.912.776 desvela un catalizador de oxidación, un catalizador SCR aguas abajo y adyacente al catalizador SCR, y una fuente de reductor introducida a la corriente de gases de escape entre el catalizador de oxidación y el catalizador SCR. Se dice que proporcionando una mayor alimentación que contiene una alta proporción de NO₂ con respecto a NO al reactor SCR se permite el uso de menores temperaturas y mayores velocidades espaciales que las que son posibles con una alimentación de NO.

El documento WO 99/39809 desvela un sistema para tratar gas de escape de la combustión que contiene NOx y partículas que tiene un catalizador de oxidación eficaz para convertir al menos una porción del NO en los NOx en

NO₂, una trampa de partículas, una fuente de fluido reductor y un catalizador SCR. La trampa de partículas está aguas abajo del catalizador de oxidación; la fuente de fluido reductor está aguas abajo de la trampa de partículas; y el catalizador SCR está aguas abajo de la fuente de fluido reductor. Los fluidos reductores desvelados incluyen amoníaco, urea, carbamato de amonio e hidrocarburos (por ejemplo, combustible diésel).

Un filtro de flujo de pared catalítico para un sistema de gases de escape de un motor de combustión se describe en el documento WO 01/12320. El filtro de flujo de pared tiene canales que están en disposición de panal de abeja, en el que algunos de los canales se bloquean en el extremo aguas arriba y algunos de los canales que están sin bloquear en el extremo aguas arriba se bloquean en el extremo aguas abajo. Un catalizador de oxidación está dispuesto sobre una zona impermeable al gas en un extremo aguas arriba de los canales que se bloquean en el extremo aguas abajo. El filtro tiene una zona de filtro permeable al gas que está aguas abajo del catalizador de oxidación que es para atrapar hollín. Se describe que el catalizador de oxidación es capaz (cuando está en un sistema de gases de escape) de generar NO₂ a partir de NO para quemar el hollín atrapado continuamente a temperaturas inferiores a 400 °C. El catalizador de oxidación incluye preferentemente un metal del grupo del platino. Las corrientes de gases de escape que contienen NO se pasan inicialmente sobre el catalizador de oxidación para convertir el NO en NO₂ antes de filtrarlo para eliminar el hollín. Entonces, el gas de escape que contiene NO₂ se usa para quemar el hollín atrapado sobre el filtro.

En algunas realizaciones del filtro de flujo de pared descrito en el documento WO 01/12320, los canales aguas abajo del filtro de hollín contienen un catalizador para un absorbente de NOx y un catalizador SCR aguas abajo del absorbente de NOx. El catalizador SCR puede ser un material basado en cobre, platino, un óxido mixto de vanadio y titanía o una zeolita, o mezclas de dos o más de los mismos.

El documento WO03/054364 desvela un sistema de tratamiento de emisiones que comprende un catalizador de oxidación, un inyector aguas abajo del catalizador de oxidación y un filtro de partículas que comprende un catalizador SCR.

RESUMEN DE LA INVENCION

En un aspecto, la invención se refiere a un sistema de tratamiento de emisiones para el tratamiento de una corriente de gases de escape que contiene NOx y materia en partículas. El sistema de tratamiento de emisiones incluye un catalizador de oxidación, un inyector que dosifica periódicamente amoníaco o un precursor de amoníaco en la corriente de gases de escape; y un monolito de flujo de pared. El inyector está en comunicación fluida con el catalizador de oxidación, y está situado aguas abajo del catalizador de oxidación. El monolito de flujo de pared contiene una composición de catalizador SCR, está en comunicación fluida con el inyector y está situada aguas abajo del inyector.

El monolito de flujo de pared tiene una pluralidad de pasajes que se extienden longitudinalmente formados por paredes que se extienden longitudinalmente que limitan y que definen dichos pasajes. Los pasajes incluyen pasajes de entrada que tienen un extremo de entrada abierta y un extremo de salida cerrada, y los pasajes de salida que tienen un extremo de entrada cerrada y un extremo de salida abierta. El monolito de flujo de pared contiene una composición de catalizador SCR que permea en las paredes a una concentración de 79,3 g/l (1,3 g/in³) a 146 g/l (2,4 g/in³) (y preferentemente de 97,6 a 146 g/l (1,6 a 2,4 g/in³)). El monolito de flujo de pared tiene una porosidad de pared de al menos el 50% con un tamaño de poro promedio de al menos 5 micrómetros.

En el sistema de tratamiento de emisiones, la composición de catalizador SCR contiene una zeolita y componente metálico de base seleccionado de uno o más de un componente de cobre y de hierro. Preferentemente, el componente metálico de base es un componente de cobre. Zeolitas preferidas de la composición de catalizador SCR tienen una relación de sílice con respecto a alúmina de al menos 10. Por ejemplo, puede usarse una zeolita beta en la composición de catalizador SCR.

Entre otras cosas, el catalizador de oxidación del sistema es útil para quemar porciones sustanciales de la materia en partículas, y en particular, la VOF, ocluida en el gas de escape. Además, una porción sustancial del NO en el componente de NOx se oxida a NO₂ sobre el catalizador de oxidación. En realizaciones preferidas, el catalizador de oxidación está dispuesto sobre un sustrato de monolito de flujo a través en panal de abeja o un sustrato de espuma de células abiertas. Preferentemente, el catalizador de oxidación incluye un componente de metal del grupo del platino, y en particular, un componente de platino. En algunas realizaciones, el catalizador de oxidación también puede contener un componente de zeolita.

En otra realización preferida del sistema de tratamiento de emisiones, el sistema también tiene un motor diésel que está situado aguas arriba de, y en comunicación fluida con el catalizador de oxidación.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método para tratar emisiones producidas en una corriente de gases de escape que contiene NOx y materia en partículas. El método incluye:

- (a) pasar la corriente de gases de escape a través de un catalizador de oxidación en el que al menos el

20% del NO del componente de NOx se oxida a NO₂ para proporcionar una corriente de gases de escape enriquecida en NO₂;

(b) dosificar a intervalos periódicos amoníaco o un precursor de amoníaco en la corriente de gases de escape enriquecida en NO₂; y,

5 (c) posteriormente pasar la corriente de gases de escape a través de un monolito de flujo de pared en el que la materia en partículas se filtra y una porción sustancial de NOx se reduce a N₂.

10 Aquí de nuevo, el monolito de flujo de pared tiene una pluralidad de pasajes que se extienden longitudinalmente formados por paredes que se extienden longitudinalmente que limitan y que definen dichos pasajes. Los pasajes incluyen pasajes de entrada que tienen un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y pasajes de salida que tienen un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto. El monolito de flujo de pared contiene una composición de catalizador SCR que permea en las paredes a una concentración de 79,3 g/l (1,3 g/in³) a 146 g/l (2,4 g/in³) (y preferentemente de 97,6 a 146 g/l (1,6 a 2,4 g/in³)). El monolito de flujo de pared tiene una porosidad de la pared de al menos el 50% con un tamaño de poro promedio de al menos 5 micrómetros.

15 En otro aspecto, la presente divulgación se refiere a un método para disponer una composición de catalizador SCR sobre un monolito de flujo de pared. El método incluye:

20 (a) sumergir el monolito de flujo de pared en una suspensión acuosa que comprende la composición de catalizador SCR desde una primera dirección para depositar la composición de catalizador SCR sobre los pasajes de entrada;

(b) eliminar el exceso de suspensión de los pasajes de entrada obligando a salir una corriente de gas comprimido a través de los pasajes de salida y aplicando un vacío a los pasajes de entrada;

25 (c) sumergir el monolito de flujo de pared en la suspensión acuosa desde una segunda dirección, opuesta a la primera dirección, para depositar la composición de catalizador SCR sobre los pasajes de salida;

(d) eliminar el exceso de suspensión de los pasajes de salida obligando a salir una corriente de gas comprimido a través de los pasajes de entrada y aplicando un vacío a los pasajes de salida; y

(e) secar y calcinar el monolito de flujo de pared recubierto.

30 El monolito de flujo de pared usado en el método tiene una porosidad de al menos el 50% (por ejemplo, del 50 al 75%) que tiene un tamaño de poro medio de al menos 5 micrómetros (por ejemplo, de 5 a 30 micrómetros).

35 La composición de catalizador SCR permea en las paredes a una concentración de 79,3 g/l (1,3 g/in³) a 146 g/l (2,4 g/in³) (y preferentemente de 97,6 a 146 g/l (1,6 a 2,4 g/in³)).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

40 Las Figuras 1A y 1B son representaciones esquemáticas de dos realizaciones del sistema de tratamiento de emisiones de la invención;

la Figura 2 muestra una vista en perspectiva de un sustrato de filtro de flujo de pared;

la Figura 3 muestra una vista en corte transversal de una sección de un sustrato de filtro de flujo de pared;

la Figura 4 muestra una realización del sistema de tratamiento de emisiones de la invención que incluye un depósito de urea e inyector;

45 la Figura 5 es un gráfico de la señal de DTA en microvoltios en función de la temperatura para dos composiciones de catalizador SCR mezcladas con una masa de partículas modelo (negro de carbón y aceite lubricante);

la Figura 6 muestra la caída de presión en función del flujo de aire para varios sustratos de filtros de flujo de pared recubiertos y un sustrato de filtro de flujo de pared sin recubrir; y

50 la Figura 7 es una representación esquemática de un sistema de mesa de laboratorio usado para evaluar NOx y la reducción de partículas para un sistema de tratamiento de emisiones a modo de ejemplo de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

55 La invención se refiere a un sistema de tratamiento de emisiones que proporciona eficazmente tratamiento simultáneo de la materia en partículas, los NOx y otros componentes gaseosos de gases de escape de motores diésel. El sistema de tratamiento de emisiones usa un filtro de hollín integrado y catalizador SCR para minimizar significativamente el peso y volumen requerido para el sistema de emisiones. Además, debido a la elección de composiciones catalíticas implementadas en el sistema, se proporciona reducción eficaz de contaminantes para corrientes de gases de escape de temperaturas variables. Esta característica es ventajosa para operar vehículos diésel bajo cargas variables y velocidades de vehículos que afectan significativamente las temperaturas de los gases de escape emitidos de los motores de tales vehículos.

65 La integración de las funciones de reducción de NOx y de eliminación de partículas en un único artículo de catalizador se lleva a cabo usando un sustrato de flujo de pared recubierto con una composición de catalizador SCR. Los solicitantes han encontrado un método para aplicar una composición de catalizador SCR a un sustrato de flujo de pared para formar un sustrato que puede usarse en una aplicación en la que se requiere alta eficiencia de

filtración. Por ejemplo, un sustrato formado con este método es adecuado para eliminar eficazmente la materia en partículas (por ejemplo, más del 80%) en el sistema de tratamiento de emisiones de la invención. El método de recubrimiento desvelado en el presente documento permite cargar los sustratos de flujo de pared con niveles prácticos de catalizador SCR sin causar excesiva contrapresión a través del artículo recubierto cuando se implementa en los sistemas de tratamiento de emisiones.

El logro de niveles prácticos de composición de catalizador SCR sobre el sustrato de flujo de pared es importante para proporcionar actividad catalítica suficiente para lograr los niveles de reducción de NOx exigidos, y para reducir la temperatura de combustión de la fracción de hollín atrapada sobre el filtro. El logro de niveles adecuados de composiciones de revestimiento delgado de SCR sobre el filtro de hollín también es importante para asegurar la adecuada durabilidad para el catalizador. Durante el uso prolongado del sistema de tratamiento de emisiones, los catalizadores se exponen invariablemente a diversos niveles de venenos de catalizadores que pueden provenir de la descomposición de aceites lubricantes, o pueden resultar de impurezas en el combustible diésel. Ejemplos de tales venenos de catalizadores incluyen fósforo, cinc, elementos alcalinos y alcalinotérreos. Por tanto, los mayores niveles de composiciones de catalizador se depositan normalmente sobre sustratos de catalizador para vencer la pérdida inevitable de actividad catalítica.

Una realización del sistema de tratamiento de emisiones inventivo se representa esquemáticamente en la Figura 1A. Como puede apreciarse en la Figura 1A, el gas de escape que contiene contaminantes gaseosos (que incluyen hidrocarburos sin quemar, monóxido de carbono y NOx) y materia en partículas se transporta desde el motor 15 a un catalizador de oxidación 11. En el catalizador de oxidación 11, los hidrocarburos gaseosos y no volátiles sin quemar (es decir, los VOF) y el monóxido de carbono se queman en gran parte para formar dióxido de carbono y agua. La eliminación de proporciones sustanciales de la VOF usando el catalizador de oxidación, en particular, ayuda a prevenir una gran deposición de materia en partículas sobre el filtro de hollín 12 (es decir, obstrucción), que está situado aguas abajo en el sistema. Además, una proporción sustancial del NO del componente de NOx se oxida a NO₂ en el catalizador de oxidación.

Aguas abajo del catalizador de oxidación está un reductor, en este caso amoníaco, que se inyecta como un espray mediante una boquilla (no mostrada) en la corriente de gases de escape. La urea acuosa mostrada en una línea 18 puede servir de precursor del amoníaco que puede mezclarse con aire en otra línea 19 en una estación de mezcla 16. La válvula 14 puede usarse para dosificar cantidades precisas de urea acuosa que se convierte en la corriente de gases de escape en amoníaco. La corriente de gases de escape con el amoníaco añadido se transporta al filtro de hollín 12 que está recubierto con una composición de catalizador SCR. Pasando a través del filtro de hollín, el componente de NOx se convierte, mediante la reducción catalítica selectiva de los NOx con amoníaco, en nitrógeno. La elevada proporción de NO₂ en los NOx debido a la acción catalítica del catalizador de oxidación aguas arriba facilita la reducción de los NOx en comparación con corrientes de gases de escapes que contienen proporciones más pequeñas de NO₂ en el componente de NOx.

Dependiendo del nivel deseado de eliminación de NOx, puede disponerse catalizador SCR adicional aguas abajo del filtro de hollín. Por ejemplo, el catalizador SCR adicional puede disponerse sobre un sustrato de flujo a través en panel de abeja monolítico o sustrato de espuma cerámica aguas abajo del filtro de hollín. Incluso en estas realizaciones, el uso del filtro de hollín SCR recubierto todavía logra una reducción en el volumen total de catalizador requerido para cumplir los objetivos de reducción de NOx.

La materia en partículas que incluye la fracción de hollín y la VOF también se eliminan en gran parte (superior al 80%) por el filtro de hollín. La materia en partículas depositada sobre el filtro de hollín se quema mediante la regeneración del filtro, proceso que también está ayudado por la presencia de la composición de catalizador SCR. La temperatura a la que la fracción de hollín de la materia en partículas se quema se reduce por la presencia de la composición de catalizador dispuesta sobre el filtro de hollín.

Una configuración opcional se muestra en la Figura 1B, en la que el sistema de tratamiento de emisiones está provisto de un catalizador de oxidación de desplazamiento 13 aguas abajo del filtro de hollín recubierto 12. El catalizador de oxidación de la síntesis puede recubrirse, por ejemplo, con una composición que contiene metales básicos y menos del 0,5% en peso de platino. Esta disposición puede usarse para oxidar cualquier exceso de NH₃ antes de descargarse a la atmósfera.

Composiciones de catalizador SCR adecuadas para su uso en el sistema pueden catalizar eficazmente la reducción del componente de NOx a temperaturas inferiores a 600 °C, de manera que puedan tratarse niveles de NOx adecuados incluso en condiciones de baja carga que normalmente están asociadas a menores temperaturas de gases de escape. Preferentemente, el artículo de catalizador puede convertir al menos el 50% del componente de NOx en N₂, dependiendo de la cantidad de reductor añadido al sistema. Además, las composiciones de catalizador SCR para su uso en el sistema también son idealmente capaces de ayudar en la regeneración del filtro reduciendo la temperatura a la que se quema la fracción de hollín de la materia en partículas. Otro atributo deseable para la composición es que posee la capacidad de catalizar la reacción de O₂ con cualquier exceso de NH₃ en N₂ y H₂O, de manera que el NH₃ no se emita a la atmósfera.

Composiciones de catalizador SCR útiles usadas en el sistema inventivo también tienen resistencia térmica a temperaturas superiores a 650 °C. Tales altas temperaturas se encuentran frecuentemente durante la regeneración de filtros de hollín. Adicionalmente, las composiciones de catalizador SCR deben resistir a la degradación tras la exposición a componentes de azufre, que están frecuentemente presentes en las composiciones de gases de escape de diésel.

Composiciones de catalizador SCR adecuadas se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N° 4.961.917 (la patente 917) y 5.516.497. Las composiciones desveladas en la patente 917 incluyen uno o ambos de un promotor de hierro y de cobre presente en una zeolita en una cantidad del 0,1 al 30 por ciento en peso, preferentemente del 1 al 5 por ciento en peso, del peso total del promotor más zeolita. Además de su capacidad para catalizar la reducción de NOx con NH₃ a N₂, las composiciones desveladas también pueden promover la oxidación del exceso de NH₃ con O₂, especialmente para aquellas composiciones que tienen mayores concentraciones de promotor.

Las zeolitas usadas en tales composiciones son resistentes al envenenamiento por azufre, mantienen un alto nivel de actividad para el proceso de SCR y son capaces de oxidación del exceso de amoníaco con oxígeno. Estas zeolitas tienen un tamaño de poro suficientemente grande para permitir el movimiento adecuado de las moléculas de reactante NO y NH₃ dentro de, y las moléculas de producto N₂ y H₂O fuera de, el sistema de poros en presencia de moléculas de óxido de azufre resultantes del envenenamiento por azufre a corto plazo, y/o depósitos de sulfato resultantes del envenenamiento por azufre a largo plazo. El sistema de poros de tamaño adecuado está interconectado con las tres dimensiones cristalográficas. Como es muy conocido por aquellos expertos en la técnica de las zeolitas, la estructura cristalina de zeolitas presenta una compleja estructura de poros que tiene, por ejemplo, conexiones o intersecciones más o menos regularmente recurrentes. Se dice que los poros que tienen una característica particular, tal como un diámetro dimensional dado o configuración en sección transversal, son unidimensionales si aquellos poros no se cruzan con otros poros similares. Si los poros se cruzan solo dentro de un plano dado con otros poros similares, se dice que los poros de esa característica se cruzan en dos dimensiones (cristalográficas). Si los poros se cruzan con otros poros similares que se encuentra tanto en el mismo plano como en otros planos, se dice que tales poros similares se cruzan en tres dimensiones, es decir, son "tridimensionales". Se ha encontrado que las zeolitas que son altamente resistentes al envenenamiento por azufre y proporcionan buena actividad para tanto el proceso de SCR como la oxidación de amoníaco con oxígeno, y que retienen buena actividad incluso cuando se someten a altas temperaturas, condiciones hidrotérmicas y venenos de sulfato, son zeolitas que tienen poros que presentan un diámetro de poro de al menos 7 Angstroms y se cruzan en las tres dimensiones. Sin desear quedar ligado a teoría específica alguna, se cree que el cruce de poros de al menos 7 Angstroms de diámetro en las tres dimensiones proporciona buena movilidad de moléculas de sulfato a través de la estructura de la zeolita, permitiendo así que las moléculas de sulfato se liberen del catalizador para liberar un gran número de los sitios de adsorbente disponibles para las moléculas de reactante NOx y NH₃ y las moléculas de reactante NH₃ y O₂. Cualquier zeolita que cumpla los criterios anteriores es adecuada para su uso en la práctica de la presente invención; zeolitas específicas que cumplen estos criterios son USY, Beta y ZSM-20. Otras zeolitas pueden también satisfacer los criterios anteriormente mencionados.

Cuando se depositan sobre los sustratos de monolito de flujo de pared, tales composiciones de catalizador SCR se depositan a una concentración de 79,3 g/l (1,3 g/in³) a 146 g/l (2,4 g/in³) para garantizar que se alcanzan los niveles deseados de reducción de NOx y de eliminación de partículas y para asegurar la durabilidad adecuada del catalizador durante el uso prolongado. En una realización preferida, hay 97,6 a 146 g/l (1,6 a 2,4 g/in³), dispuestos sobre el monolito de flujo de pared.

Sustratos de flujo de pared útiles para soportar las composiciones de catalizador SCR tienen una pluralidad de pasajes de flujo de gas finos, sustancialmente paralelos, que se extienden a lo largo del eje longitudinal del sustrato. Normalmente, cada pasaje se bloquea en un extremo del cuerpo del sustrato, con pasajes alternos bloqueados en caras extremas opuestas. Tales soportes monolíticos pueden contener hasta 108,5 o más pasajes de flujo (o "células") por cm cuadrado (700 o más pasajes de flujo (o "células") por pulgada cuadrada) de sección transversal, aunque pueden usarse muchos menos. Por ejemplo, el vehículo puede tener de 1,08 a 93,02, más normalmente de 15,5 a 62, células por cm cuadrado (7 a 600, más normalmente de 100 a 400, células por pulgada cuadrada ("cpsi")). Las células pueden tener secciones transversales que son rectangulares, cuadradas, circulares, ovaladas, triangulares, hexagonales, o son de otras formas poligonales. Los sustratos de flujo de pared normalmente tienen un espesor de pared entre 0,05 y 2,54 mm (0,002 y 0,1 pulgadas). Sustratos de flujo de pared preferidos tienen un espesor de pared de entre 0,05 y 0,38 mm (0,002 y 0,015 pulgadas).

Las Figuras 2 y 3 ilustran un sustrato de filtro de flujo de pared 30 que tiene una pluralidad de pasajes 52. Los pasajes están tubularmente encerrados por las paredes internas 53 del sustrato de filtro. El sustrato tiene un extremo de entrada 54 y un extremo de salida 56. Pasajes alternos están taponados en el extremo de entrada con tapones de entrada 58 y en el extremo de salida con tapones de salida 60 para formar patrones en damero opuestos en la entrada 54 y salida 56. Una corriente de gas 62 entra a través de la entrada del canal sin taponar 64, se detiene por el tapón de salida 60 y difunde a través de las paredes del canal 53 (que son porosas) al lado de salida 66. El gas no puede pasar hacia atrás al lado de entrada de las paredes debido a los tapones de entrada 58.

Los sustratos de filtro de flujo de pared preferidos están compuestos de materiales tipo cerámicos tales como cordierita, α -alúmina, carburo de silicio, nitruro de silicio, circonia, mullita, espodumeno, alúmina-sílice-magnesia o silicato de circonio, o de metal refractario poroso. Los sustratos de flujo de pared también pueden formarse de materiales compuestos de fibra cerámica. Los sustratos de flujo de pared preferidos se forman a partir de cordierita y carburo de silicio. Tales materiales pueden resistir al entorno, particularmente a altas temperaturas, encontrado en el tratamiento de las corrientes de gases de escape.

Los sustratos de flujo de pared preferidos para su uso en el sistema inventivo incluyen paneles de abeja de paredes porosas delgadas (monolitos) a través de los cuales la corriente de fluido pasa sin causar un gran aumento en la contrapresión o presión a través del artículo. Normalmente, la presencia de un artículo de pared de flujo limpia creará una contrapresión de 249 a 68900Pa (1 pulgada de columna de agua a 10 psig). Los sustratos de flujo de pared cerámicos usados en el sistema están formados de un material que tiene una porosidad de al menos el 50% (por ejemplo, del 50 al 75%) que tiene un tamaño de poro medio de al menos 5 micrómetros (por ejemplo, de 5 a 30 micrómetros). Más preferentemente, los sustratos tienen una porosidad de al menos el 55% y tienen un tamaño de poro medio de al menos 10 micrómetros. Cuando los sustratos con estas porosidades y estos tamaños de poro medios se recubren con las técnicas descritas más adelante, niveles adecuados de composiciones de catalizador SCR pueden cargarse sobre los sustratos para lograr una excelente eficiencia de conversión de NOx. Estos sustratos son todavía capaces de retener las características de flujo de los gases de escape adecuadas, es decir, contrapresiones aceptables, a pesar de la carga del catalizador SCR. La patente de Estados Unidos N° 4.329.162 desvela sustratos de flujo de pared adecuados.

Filtros de flujo de pared típicos en el uso comercial normalmente se forman con porosidades de pared más bajas, por ejemplo, del 35% al 50%, que la de los filtros de flujo de pared utilizados en la invención. En general, la distribución del tamaño de poro de filtros de flujo de pared comerciales normalmente es muy ancha, con un tamaño de poro medio más pequeño de 17 micrómetros.

El filtro de flujo de pared porosa usado en la presente invención está catalizado porque la pared de dicho elemento tiene sobre ella o contenida en ella uno o más materiales catalíticos. Los materiales catalíticos pueden estar presentes sobre el lado de entrada de la pared del elemento sola, el lado de salida solo, tanto los lados de entrada como de salida, o la propia pared puede consistir toda, o en parte, del material catalítico. La presente invención incluye el uso de una o más capas de materiales catalíticos y combinaciones de una o más capas de materiales catalíticos sobre las paredes de entrada y/o salida del elemento.

Para recubrir los sustratos de flujo de pared con la composición de catalizador SCR, los sustratos se sumergen verticalmente en una porción de la suspensión de catalizador de forma que la parte superior del sustrato se localice justo por encima de la superficie de la suspensión. De este modo, la suspensión se pone en contacto con la cara de entrada de cada pared del panal de abeja, pero se evita que se ponga en contacto con la cara de salida de cada pared. La muestra se deja en la suspensión durante aproximadamente 30 segundos. El sustrato se elimina de la suspensión, y el exceso de suspensión se elimina del sustrato de flujo de la pared dejando primero que drene de los canales, luego soplando con aire comprimido (contra la dirección de penetración de la suspensión), y luego aplicando un vacío desde la dirección de penetración de la suspensión. Usando esta técnica, la suspensión de catalizador permea en las paredes del sustrato, los poros todavía no están bloqueados hasta el punto que se forme excesiva contrapresión en el sustrato acabado. Como se usa en el presente documento, el término "permear", cuando se usa para describir la dispersión de la suspensión de catalizador sobre el sustrato, significa que la composición de catalizador se dispersa a través de la pared del sustrato.

Los sustratos recubiertos se secan normalmente a aproximadamente 100 °C y se calcinan a una temperatura mayor (por ejemplo, 300 a 450 °C). Después de la calcinación, la carga de catalizador puede determinarse mediante el cálculo de los pesos recubiertos y sin recubrir del sustrato. Como será evidente para aquellos expertos en la materia, la carga de catalizador puede modificarse alterando el contenido de sólidos de la suspensión de recubrimiento. Alternativamente, pueden realizarse repetidas inmersiones del sustrato en la suspensión de recubrimiento, seguido de eliminación del exceso de suspensión como se ha descrito anteriormente.

Se proporciona un sistema de dosificación de reductor aguas arriba del filtro de hollín y aguas abajo del catalizador de oxidación para inyectar un reductor de NOx en la corriente de gases de escape. Como se ha desvelado en la patente de Estados Unidos N° 4.963.332, pueden detectarse NOx aguas arriba y aguas abajo del convertidor catalítico, y una válvula de dosificación pulsada puede controlarse por las señales aguas arriba y aguas abajo. En configuraciones alternativas, los sistemas desvelados en la patente de Estados Unidos N° 5.522.218, en los que la anchura del pulso del inyector de reductor se controla a partir de mapas de la temperatura de los gases de escape y condiciones de operación del motor, tales como rpm del motor, engranaje de transmisión y velocidad del motor. También se hace referencia a la discusión de los sistemas de dosificación de pulsos redundantes en la patente de Estados Unidos N° 6.415.602.

En la realización de la Figura 4, un depósito de urea acuosa 22 almacena una disolución de urea/agua a bordo del vehículo que se bombea a través de una bomba 21 que incluye un filtro y regulador de la presión a un inyector de urea 16. El inyector de urea 16 es una cámara de mezcla que recibe aire de presión regulada en la línea 19 que es

pulsado por una válvula de control al inyector de urea 16. Resulta una disolución de urea/agua/aire atomizada que se inyecta por pulsos a través de una boquilla 23 en el tubo de escape 24 aguas arriba del filtro de hollín recubierto del catalizador SCR integrado 12.

5 La presente invención no se limita a la disposición de dosificación de urea acuosa mostrada en la Figura 4. Se contempla que se utilizará un reactivo basado en nitrógeno gaseoso. Por ejemplo, un inyector de perlas de urea o de ácido cianúrico puede dosificar pellas sólidas de urea a una cámara calentada por el gas de escape para gasificar el reductor sólido (intervalo de temperatura de sublimación de 300 a 400 °C). El ácido cianúrico se gasificará a ácido isocianúrico (HNCO) y la urea se gasificará a amoníaco y HNCO. Con cualquier reductor puede proporcionarse un catalizador de hidrólisis en la cámara y dosificarse una corriente de desplazamiento del gas de escape en la cámara (el gas de escape contiene vapor de agua suficiente) para hidrolizar (temperaturas de 150 a 350 °C) HNCO para producir amoníaco.

15 Además de urea y ácido cianúrico, otros reactivos reductores basados en nitrógeno o reductores especialmente adecuados para su uso en el sistema de control de la presente invención incluyen amelida, amelina, cianato de amonio, biuret, ácido cianúrico, carbamato de amonio, melamina, tricianourea, y mezclas de cualquier número de estos. Sin embargo, la invención, en un sentido más amplio, no se limita a reductores basados en nitrógeno, pero puede incluir cualquier reductor que contenga hidrocarburos tales como combustibles destilados que incluyen alcoholes, éteres, nitrocompuestos orgánicos y similares (por ejemplo, metanol, etanol, éter dietílico, etc.) y diversas aminas y sus sales (especialmente sus carbonatos), que incluyen guanidina, carbonato de metilamina, hexametilamina, etc.

25 Aguas arriba del sistema de dosificación del reductor está un catalizador de oxidación (o DOC). El catalizador de oxidación puede formarse a partir de cualquier composición que proporcione combustión eficaz de hidrocarburos gaseosos y no volátiles (es decir, la VOF) sin quemar y monóxido de carbono. Además, el catalizador de oxidación debe ser eficaz para convertir una proporción sustancial del NO del componente de NO_x en NO₂. Como se usa en el presente documento, el término "conversión sustancial del NO del componente de NO_x en NO₂" significa al menos el 20%, y preferentemente entre el 30 y el 60%. Las composiciones de catalizador que tienen estas propiedades se conocen en la técnica, e incluyen composiciones basadas en metales del grupo del platino y basadas en metales básicos. Las composiciones de catalizador pueden recubrirse sobre sustratos de monolitos de flujo a través en panel de abeja formados de materiales metálicos o cerámicos refractarios (por ejemplo, cordierita). Alternativamente, pueden formarse catalizadores de oxidación sobre sustratos de espuma metálica o cerámica que son muy conocidos en la técnica. Estos catalizadores de oxidación, en virtud del sustrato sobre el que están recubiertos (por ejemplo, espuma cerámica de células abiertas), y/o en virtud de su actividad catalítica de oxidación intrínseca, proporcionan algún nivel de eliminación de partículas. Preferentemente, el catalizador de oxidación elimina algo de la materia en partículas de la corriente de gases de escape aguas arriba del filtro de flujo de pared, ya que la reducción en la masa de partículas sobre el filtro prolonga posiblemente el tiempo antes de regeneraciones forzadas.

40 Una composición de catalizador de oxidación preferida que puede usarse en el sistema de tratamiento de emisiones contiene un componente del grupo del platino (por ejemplo, componentes de platino, paladio o rodio) dispersado sobre una alta área superficial, soporte de óxido refractario (por ejemplo, γ -alúmina) que se combina con un componente de zeolita (preferentemente una zeolita beta). Un componente de metal del grupo del platino preferido es el platino. Cuando la composición se dispone sobre un sustrato de óxido refractario, por ejemplo, un sustrato en panel de abeja de flujo a través, la concentración de platino normalmente es de 0,35 a 4,24 g/l (10 a 120 g/ft³) de platino.

50 Composiciones basadas en metal del grupo del platino adecuadas para su uso en la formación del catalizador de oxidación también se describen en la patente de Estados Unidos N° 5.100.632 (la patente 632). La patente 632 describe composiciones que tienen una mezcla de platino, paladio, rodio y rutenio y un óxido de metal alcalinotérreo tal como óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio u óxido de bario con una relación atómica entre el metal del grupo del platino y el metal alcalinotérreo de 1:250 a 1:1, y preferentemente 1:60 a 1:6.

55 Composiciones de catalizador adecuadas para el catalizador de oxidación también pueden formarse usando metales básicos como agentes catalíticos. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 5.491.120 desvela composiciones de catalizador de oxidación que incluyen un material catalítico que tiene un área superficial BET de al menos 10 m²/g y consisten esencialmente en un segundo óxido metálico a granel que puede ser uno o más de titania, circonia, ceria-circonia, sílice, alúmina-sílice y α -alúmina.

60 También son útiles las composiciones de catalizador desveladas en la patente de Estados Unidos N° 5.462.907 (la patente 907). La patente 907 enseña composiciones que incluyen un material catalítico que contiene ceria y alúmina que tiene cada uno un área superficial de al menos 10 m²/g, por ejemplo, ceria y alúmina activada en una relación de peso de 1,5:1 a 1:1,5. Opcionalmente, puede incluirse platino en las composiciones descritas en la patente 907 en cantidades eficaces para promover la oxidación en fase gaseosa de CO e hidrocarburos sin quemar, pero que están limitadas para excluir la excesiva oxidación de SO a SO₂. Alternativamente, el paladio en cualquier cantidad deseada puede incluirse en el material catalítico.

65

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención, pero por supuesto, no deben interpretarse como que limiten de modo alguno su alcance.

Ejemplo 1 - Recubrimiento de filtros de flujo de pared cerámica

5 Se usaron sustratos de filtro de flujo de pared cerámica de cordierita (nombre de producto C611, NGK Insulators, Ltd.) que tienen dimensiones de 14,4 x 15,2 cm (5,66 x 6 pulgadas), un espesor de pared de 0,305 mm (0,012 in), un tamaño de poro promedio de 25 micrómetros y 60% de porosidad de la pared para preparar filtros de hollín recubiertos de catalizador.

10 Se formó una suspensión de catalizador que contenía 27% en peso de contenido de sólidos a partir de zeolita beta intercambiada con cobre (que contiene 2% en peso de cobre), CuSO₄ adicional (suficiente para proporcionar el 9,5% en peso de cobre) y 7% en peso de ZrO₂ y agua desionizada (% en peso basado en el peso de la zeolita beta). La zeolita beta intercambiada con cobre se preparó como en la patente de Estados Unidos N° 5.516.497.

15 Se usó un procedimiento idéntico para preparar dos de los sustratos de filtro según una realización preferida de la invención. El sustrato de flujo de pared:

- (1) se sumergió en la suspensión a una profundidad suficiente para recubrir los canales del sustrato a lo largo de la longitud axial entera del sustrato desde una dirección;
- 20 (2) se cortó con cuchilla de aire el sustrato desde el lado opuesto a la dirección de recubrimiento (es decir, el lado seco);
- (3) se sometió a vacío desde el lado recubierto;
- (4) se secó a 93 °C durante 1 h en aire en circulación, y se calcinó a 400 °C durante 1 h; y
- 25 (5) entonces se repitieron las Etapas (1) a (4) desde el lado opuesto.

Estos sustratos de filtro (designados los catalizadores A1 y A2) contuvieron una carga de catalizador de 128 g/l (2,1 g/in³). La cantidad de cobre contenida sobre estos catalizadores fue aproximadamente 12,2 g/l (0,2 g/in³).

30 Se preparó otro sustrato de filtro, designado el catalizador B1, recubriendo un único lado del sustrato solo, siguiendo las Etapas (1) a (4). Para alcanzar la misma carga de catalizador que el catalizador A1, el contenido de sólidos en suspensión aumentó al 38%. La composición del catalizador siguió siendo la misma. El catalizador B1 tuvo una carga de catalizador de 122 g/l (2,0 g/in³). La cantidad de cobre contenida sobre este catalizador también fue aproximadamente 12,2 g/l (0,2 g/in³).

35 Se preparó una muestra de referencia, el catalizador D1, como catalizador de tipo flujo a través. Para preparar un catalizador de este tipo, un sustrato de filtro del tipo descrito anteriormente se cortó a través de su diámetro en un extremo, justo por debajo de la profundidad de los tapones. Así, el filtro de flujo de pared se convirtió en un sustrato de flujo a través con la mitad del área frontal eficazmente bloqueada. Este sustrato se recubrió para obtener una carga de catalizador de 122 g/l (2,0 g/in³) de la composición de catalizador de zeolita beta de intercambio intercambiada con cobre.

Ejemplo 2 - Evaluación de contrapresiones para filtros de hollín recubiertos

45 Se evaluó la caída de presión a través de los filtros sin recubrir y recubiertos usando el equipo automatizado comercialmente disponible, Super Flow SF 1020, (Probench). Este equipo está diseñado específicamente para medir caídas de presión en función del flujo de aire. Los datos de este equipo proporcionan un diagrama de la caída de presión a condiciones ambientales en función del flujo de aire. La caída de presión es una medida de cómo de fácil circula el aire a través del filtro. En aplicaciones de motor diésel, son deseables pérdidas de presión menores, ya que el motor debe gastar potencia para mover el aire. Por tanto, cuanto mayor sea la caída de presión, mayor será la cantidad de potencia del motor que se pierde en bombear el aire. Esta potencia perdida reduce la potencia del motor que está disponible para las ruedas.

La Figura 6 resume la caída de presión a través de los filtros recubiertos, el catalizador A1, A2 y B1, además de un filtro sin recubrir de dimensiones idénticas. Los filtros recubiertos según las Etapas (1) a (5) del Ejemplo 1, es decir, el catalizador A1 y A2, mostraron una caída de presión que fue aproximadamente el 25% superior a la del filtro sin recubrir. A diferencia de los catalizadores A1 y A2, el filtro no optimizado, el catalizador B1, mostró caídas de presión que fueron mayores al 100% superiores al filtro sin recubrir después del recubrimiento. La caída de presión presentada por el catalizador B1 fue tan alta que el ensayo del motor de este filtro resultó imposible. Aunque es posible lograr menores caídas de presión a través del filtro recubierto del mismo modo que el catalizador B1 que reduce la carga de catalizador, menores niveles de carga de catalizador SCR conducen a niveles de reducción NOX inaceptables.

Ejemplo 3 - Demostración de la eliminación de partículas por el catalizador SCR

65 Cuando se aplicó al filtro de flujo de pared, la composición de catalizador debe ayudar idealmente en la regeneración del filtro. Por tanto, la composición de catalizador SCR dispuesta sobre el filtro es preferentemente capaz de

catalizar la oxidación de porciones de hollín y de VOF de la partícula. Para ser eficaz en reducir NOx y la masa de partículas, el catalizador SCR debe preferentemente no oxidar amoníaco o SO₂ para formar SO₃. Una forma de evaluar la capacidad de un catalizador para oxidar carbón y VOF es por el uso de análisis gravimétrico térmico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) combinados. El TGA mide la pérdida de peso de una muestra mientras que el DTA mide el cambio en la capacidad térmica de la muestra frente a una referencia. En este experimento, una porción secada y calcinada de la suspensión de catalizador se mezcló con 6% en peso de aceite lubricante, para simular la porción de VOF del lubricante, y 14% en peso de negro de carbón, para simular la fracción de hollín de la partícula. La mezcla se cargó en un instrumento que realiza un TGA y DTA combinado. Aunque pueden pasarse diferentes composiciones de gas a través de la muestra, estas pruebas se realizaron en aire. El sistema se calentó a una tasa conocida para determinar la pérdida de peso y el desprendimiento de calor en función de la temperatura. Una ventaja de la técnica es su capacidad para separar la pérdida de peso de diversos componentes de hollín, y relacionar estas pérdidas de peso con cambios térmicos. Catalizadores eficaces en quemar hollín reducirán la temperatura de aparición de la combustión del hollín.

La Figura 5 representa la señal de DTA en microvoltios en función de la temperatura para dos composiciones de catalizador; (1) una composición de referencia, TiO₂ - 10% en peso de WO₃ - 2% en peso de catalizador de V₂O₅, y (2) la composición de catalizador usada para recubrir el catalizador A1. La composición basada en TiO₂ es típica del estado de la técnica actual en los catalizadores SCR y tiene amplia aplicación. Polvos de suspensión secada y calcinada de cada catalizador se mezclaron con 6% de aceite lubricante y 14% en peso de negro de carbón. Estas muestras se calentaron a una tasa de 20 °C por minuto, en aire, desde temperatura ambiente hasta 800 °C. La señal de DTA resultante muestra dos picos, uno a temperaturas inferiores a 400 °C correspondientes a la combustión de VOF, y el segundo pico a temperaturas mayores correspondientes a la combustión del negro de carbón. Los resultados muestran que ambas composiciones de catalizador fueron eficaces en quemar la porción de aceite lubricante de la partícula simulada, pero la composición de catalizador preferida fue mucho más eficaz en quemar la porción de carbón como se demuestra por la reducción de la temperatura de combustión del hollín. Como se observará en ejemplos posteriores, esta ventaja se mantiene sin comprometer la actividad de reducción de NOx.

Ejemplo 4 - Evaluación de la conversión de NOx y eliminación de partículas para filtros de hollín recubiertos

Se determinó la eficiencia de filtración y la reducción de NOx simultánea usando un motor diésel post-refrigerado turboalimentado de 4 l, prototipo V6, que es representativo del estado de la técnica actual en tecnología diésel. El motor se montó en un banco de pruebas operado en estado estacionario para proporcionar emisiones reproducibles y estables. La velocidad y carga del motor se controlaron para proporcionar una temperatura de entrada del filtro de 370 °C y una concentración de NOx de aproximadamente 950 ppm. Las mediciones de partículas se determinaron según los procedimientos descritos en el Código de Regulaciones Federales, Título 40, Parte 86, párrafo 1312-88, pero en lugar de un túnel de dilución completo, se usó un mini-túnel de dilución. La relación de dilución se determinó a partir de la concentración de CO₂. La eliminación de NOx en el motor diésel se logró inyectando una disolución de urea después de la oxidación del catalizador y antes del sustrato de filtro recubierto SCR. La disposición experimental se ilustra en la Figura 7. Se midieron NOx y amoníaco usando un instrumento de FTIR equipado con una línea de muestreo calentada y celda de análisis. También se determinaron NOx, CO y HC usando un banco de análisis de Horiba, diseñado especialmente para el análisis de gases de escape de diésel en bruto.

Se prepararon catalizadores adicionales y se envejecieron durante 1000 horas en un motor diésel estacionario usando un ciclo de envejecimiento que simuló la conducción de coche de pasajeros. El ciclo de envejecimiento fue una adaptación del procedimiento descrito en "Programa de conducción de la durabilidad para vehículos ligeros y camiones ligeros" Código de Regulaciones Federales, Parte 86 párrafo 836-01. El ciclo de pruebas descrito en él especifica velocidades y paradas periódicas para un vehículo conducido alrededor de una pista de pruebas. A partir del trabajo previo, se midió el perfil de temperatura de este ciclo, y a continuación se simuló en un banco de motor. El envejecimiento y la evaluación usaron combustible diésel ARCO ECD. Este combustible tiene un contenido de azufre de 12 ppm, de acuerdo con el combustible que se espera que esté disponible durante la aplicación esperada de la tecnología.

Usando la configuración experimental mostrada en la Figura 7, se determinaron la conversión de NOx y la eliminación de partículas para tres sustratos de catalizador. Como se observa en la Figura 7, la configuración experimental incluyó un inyector de urea, aguas arriba del filtro de hollín catalizado, y un catalizador de oxidación (DOC), aguas arriba del inyector de urea. Para eliminar cualquiera de una variación debido al DOC, todos los ensayos se realizaron con el mismo DOC. La composición del catalizador de oxidación se dispuso en un sustrato de cordierita de flujo a través de 14,4 x 15,2 cm (5,66 x 6 in). La composición de catalizador de oxidación contuvo 3,18 g/l (90 g/ft³) dispersos sobre γ -alúmina, y contuvo 27% en peso de zeolita beta intercambiada con ión hidrógeno. El DOC se envejeció 1000 horas.

En los ensayos realizados en este experimento, la composición de catalizador SCR se dispuso sobre tanto un sustrato de monolito de flujo de pared como un sustrato de monolito de flujo a través. La composición de catalizador SCR fue idéntica a la usada para recubrir los sustratos en el Ejemplo 1, es decir, contuvo una zeolita intercambiada con cobre con un aglutinante de circonia. En particular, los sustratos usados en el experimento fueron: un sustrato de catalizador fresco preparado idénticamente al catalizador A1 en el Ejemplo 1 (designado catalizador A1_{fresco}); un

sustrato de catalizador separado también recubierto idénticamente al catalizador A1, pero envejecido 1000 horas (designado catalizador A1_{envejecido}); y finalmente el tercer sustrato de catalizador que era del tipo flujo a través, preparado idénticamente al catalizador D1 (designado catalizador D1_{fresco}).

5 La Tabla 1 resume a continuación la eficiencia de filtración de partículas y la reducción de NOx para los tres sustratos de catalizador. La eficiencia de filtración se determinó con y sin inyección de urea.

Tabla 1

| Prueba # | Catalizador | Tipo Substrato | NH /NOx | % NOx conv. | NH deslizamiento, ppm | Partículas removidas totales, % |
|----------|--------------|----------------|---------|-------------|-----------------------|---------------------------------|
| 1 | D1fresco | Flujo a través | 0 | <5 | 0 | <10 |
| 2 | D1fresco | Flujo a través | 0,3 | 30 | 0 | <10 |
| 3 | A1fresco | Flujo de muro | 0 | <5 | 0 | 82 |
| 4 | A1fresco | Flujo de muro | 0,5 | 51 | 0 | 85 |
| 5 | A1envejecido | Flujo de muro | 0 | <5 | 0 | 81 |
| 6 | A1envejecido | Flujo de muro | 0,5 | 55 | 0 | 85 |

25 Como puede apreciarse en la Tabla 1, la disposición de la composición de catalizador SCR sobre el monolito de flujo de pared no produjo una pérdida de la eficiencia de eliminación de NOx. Además, la eficiencia de eliminación no se afecta por la inyección de urea. Mientras que el monolito de flujo recubierto SCR proporcionó función de eliminación de NOx, careció de una eficiencia de alta filtración demostrada por los monolitos de flujo de pared recubiertos. Así, estos sustratos de filtro SCR recubiertos de la invención demuestran alta eficiencia de eliminación de NOx y de partículas integrada.

30 Además, la durabilidad de la composición de catalizador SCR se demuestra por los datos en la Tabla 1. El envejecimiento del sustrato recubierto no causó ni pérdida de la eficiencia de filtración ni de la eficiencia de eliminación de NOx.

35 Aunque la presente invención se ha descrito con una énfasis en las realizaciones preferidas, será obvio para aquellos expertos habituales en la materia que pueden usarse variaciones en los dispositivos y métodos preferidos y que se pretende que la invención pueda ponerse en práctica de otro modo distinto al específicamente descrito en el presente documento. Por consiguiente, la presente invención incluye todas las modificaciones englobadas dentro del alcance de la invención, como se define por las reivindicaciones que siguen.

40

45

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de tratamiento de emisiones para el tratamiento de una corriente de gases de escape que comprende NOx y materia en partículas, comprendiendo el sistema de tratamiento de emisiones:
- 5 a) un catalizador de oxidación;
 b) un inyector en comunicación fluida con y aguas abajo del catalizador de oxidación, en el que el inyector dosifica periódicamente amoníaco o un precursor del amoníaco en la corriente de gases de escape; y,
 c) un monolito de flujo de pared en comunicación fluida con y aguas abajo del inyector, en el que el monolito de flujo de pared tiene una pluralidad de pasajes que se extienden longitudinalmente formados por paredes que se extienden longitudinalmente que limitan y que definen dichos pasajes, en el que los pasajes comprenden pasajes de entrada que tienen un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y pasajes de salida que tienen un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto, en el que el monolito de flujo de pared tiene una porosidad de al menos el 50% con un tamaño de poro promedio de al menos 5 micrómetros;
 10 en el que el monolito de flujo de pared se carga con una composición de catalizador SCR que permea en las paredes a una concentración de 79,3 g/l (1,3 g/in³) a 146 g/l (2,4 g/in³); en el que la composición de catalizador SCR comprende una zeolita y componente metálico de base seleccionado de uno o más de un componente de cobre y de hierro.
- 20 2. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, en el que las paredes del monolito de flujo de pared tienen una porosidad de la pared del 50 al 75% con un tamaño de poro promedio de 5 a 30 micrómetros.
3. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, que comprende además un motor diésel aguas arriba de, y en comunicación fluida con el catalizador de oxidación.
- 25 4. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, en el que la zeolita de la composición de catalizador SCR tiene una relación de sílice con respecto a alúmina de al menos 10.
- 30 5. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 4, en el que la zeolita de la composición de catalizador SCR es una zeolita beta.
6. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, en el que el catalizador de oxidación comprende un componente de metal del grupo del platino.
- 35 7. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 6, en el que el catalizador de oxidación comprende además un componente de zeolita.
8. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, que comprende además un catalizador de oxidación de deslizamiento aguas abajo del catalizador SCR.
- 40 9. Un método para tratar emisiones producidas en una corriente de gases de escape que comprende NOx y materia en partículas, comprendiendo el método:
- 45 (a) pasar la corriente de gases de escape a través de un catalizador de oxidación en el que al menos el 20% de NO del componente de NOx se oxida a NO₂ para proporcionar una corriente de gases de escape enriquecida en NO₂;
 (b) dosificar a intervalos periódicos, amoníaco o un precursor del amoníaco, en la corriente de gases de escape enriquecida en NO₂; y,
 50 (c) posteriormente pasar la corriente de gases de escape a través de un monolito de flujo de pared en el que la materia en partículas se filtra y una porción sustancial de NOx se reduce a N₂;
 en el que el monolito de flujo de pared tiene una pluralidad de pasajes que se extienden longitudinalmente formados por paredes que se extienden longitudinalmente que limitan y que definen dichos pasajes, en el que los pasajes comprenden pasajes de entrada que tienen un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y pasajes de salida que tienen un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto, en el que el monolito de flujo de pared tiene una porosidad de al menos el 50% con un tamaño de poro promedio de al menos 5 micrómetros;
 55 en el que el monolito de flujo de pared se carga con una composición de catalizador SCR que permea en las paredes a una concentración de 79,3 g/l (1,3 g/in³) a 146 g/l (2,4 g/in³); en el que la composición de catalizador SCR comprende una zeolita y componente metálico de base seleccionado de uno o más de un componente de cobre y de hierro.
- 60 10. El método de la reivindicación 9, en el que la zeolita de la composición de catalizador SCR tiene una relación de sílice con respecto a alúmina de al menos 10.
- 65 11. El método de la reivindicación 10, en el que la zeolita de la composición de catalizador SCR es una zeolita beta.

12. El método de la reivindicación 9, en el que el catalizador de oxidación comprende un componente de metal del grupo del platino.

5 13. El método de la reivindicación 12, en el que el catalizador de oxidación comprende además un componente de zeolita.

14. El método de la reivindicación 9, en el que la corriente de gases de escape es de un motor diésel.

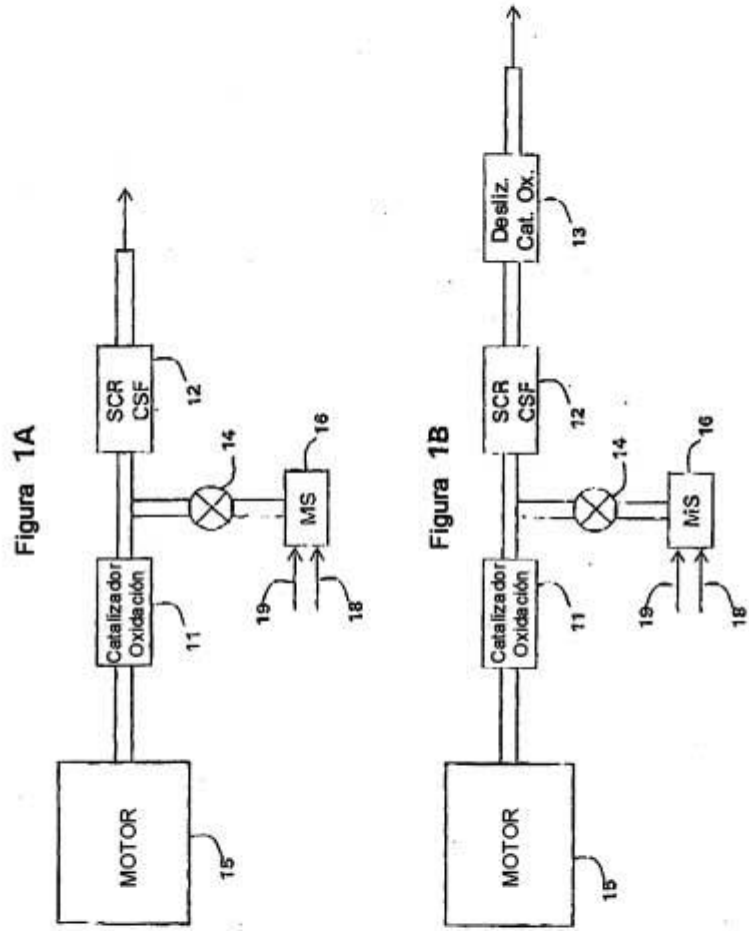
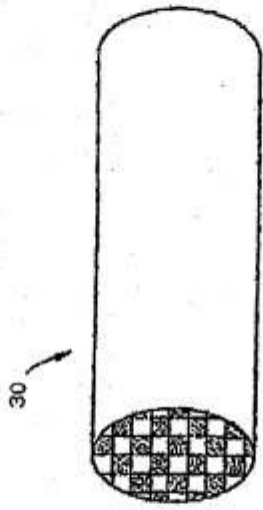


Figure 2



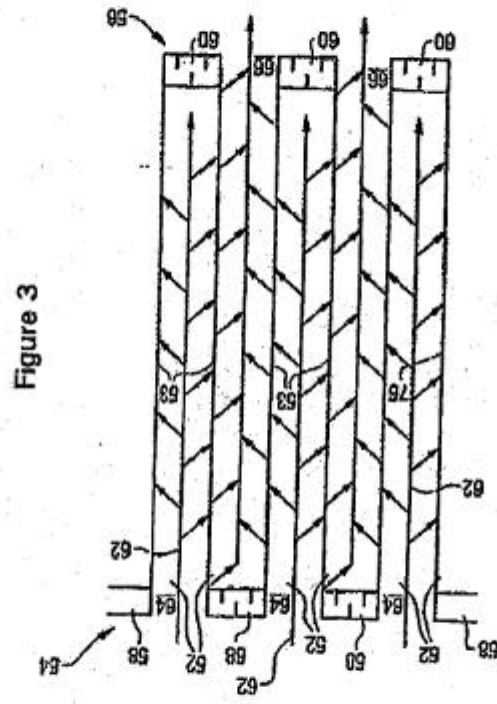


Figure 4

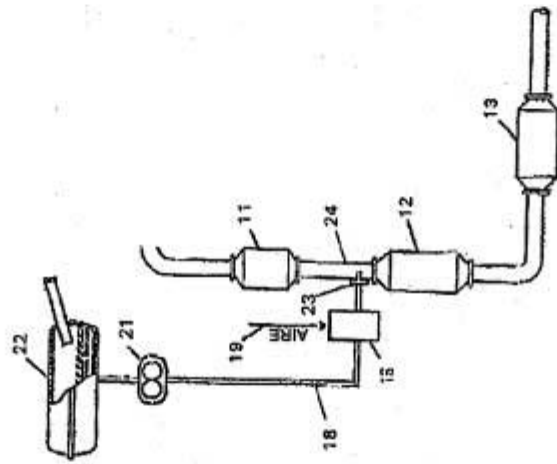


Figura 5

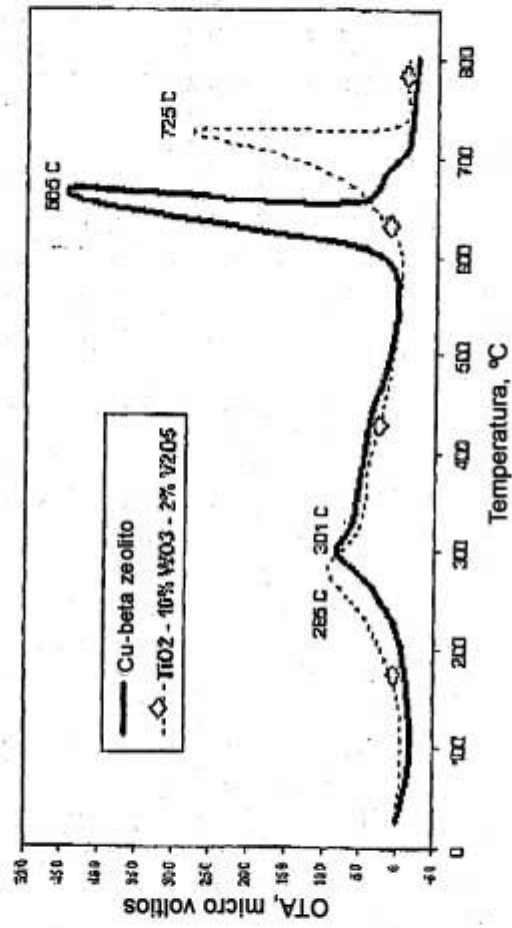


Figura 6

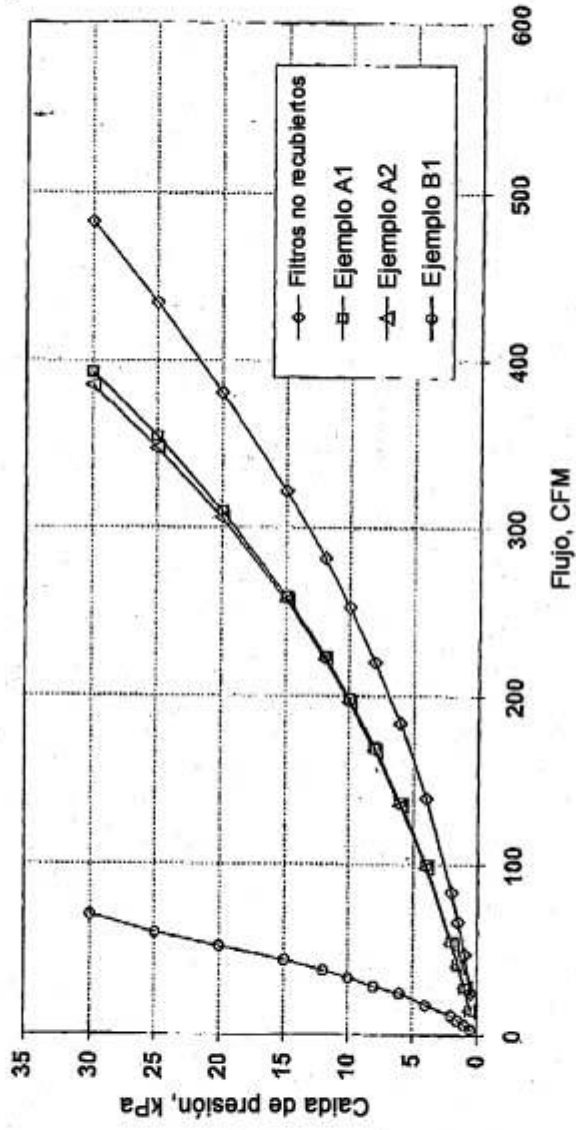


Figura 7

