

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 407**

51 Int. Cl.:

B01J 29/74	(2006.01)
B01J 29/44	(2006.01)
B01J 29/12	(2006.01)
B01J 23/44	(2006.01)
B01D 53/94	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2010 E 10732120 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2387463**

54 Título: **Compuestos catalizadores de oxidación diésel en capas**

30 Prioridad:

16.01.2009 US 145412 P
14.01.2010 US 687597

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KAZI, SHAHJAHAN, M.;
DEEBA, MICHEL;
NEUBAUER, TORSTEN;
PUNKE, HELMUT, ALFRED;
MUELLER-STACH, WOLFGANG, TORSTEN;
GRUBERT, GERD;
ROTH, A., STANLEY;
HOKE, BARMONT, JEFFREY;
SUNG, SHIANG;
LI, YUEJIN;
WEI, XINYI y
WAN, CHUNG-ZONG

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 573 407 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

Compuestos catalizadores de oxidación diésel en capas

Ámbito técnico

5 Ésta pertenece en general a catalizadores en capas usados para tratar vapores gaseosos que contienen hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno. Más específicamente, esta invención está dirigida a compuestos catalizadores de oxidación diésel que tienen varias capas, por ejemplo dos o más capas de material, una capa que contiene paladio y una capa que contiene un material trampa de hidrocarburo tal como una zeolita. El material catalítico puede comprender además un componente de platino, donde una cantidad menor del
10 componente de platino está en la capa trampa de hidrocarburo, y una mayoría de la cantidad de componente de platino está en la capa que contiene paladio.

Fundamento

La operación de motores de combustión bajos en combustible, por ejemplo motores diésel y motores de combustión de gasolina bajos en combustible, suministran al usuario excelente economía de combustible, y tienen muy bajas emisiones de hidrocarburos en fase gaseosa y monóxido de carbono, debido a su operación a elevadas relaciones
15 aire/combustible bajo condiciones de poco combustible. Las emisiones de motores diésel incluyen material en partículas (PM), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos que no entraron en combustión (HC) y monóxido de carbono (CO). NO_x es un término usado para describir diferentes especies químicas de óxidos de nitrógeno, incluyendo monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂), entre otros.

Existen grandes diferencias entre los sistemas de catalizador usados para tratar gases de escape de motores diésel y gases de escape de motores de gasolina. Una diferencia significativa entre los dos tipos de motores es que los
20 motores de gasolina entran en ignición con una chispa y operan dentro de una relación estequiométrica aire a combustible, y los motores diésel son motores de ignición por compresión que operan con un gran exceso de aire. Las emisiones de estos dos tipos de motores son muy diferentes y requieren estrategias de catálisis completamente diferentes. Generalmente, el tratamiento de emisiones diésel es más complicado que el tratamiento de emisiones
25 de motores de gasolina. En particular, los motores de gasolina producen escapes en los cuales la fracción orgánica soluble (SOF) es menor. Las SOFs en las emisiones diésel son una combinación de combustible diésel no quemado y aceites lubricantes.

Tradicionalmente, para motores diésel se han usado catalizadores DOC a base de platino. También es conocido que para tratar escapes de diésel son efectivos los materiales para atrapar hidrocarburos, tales como zeolitas. Por
30 ejemplo, el documento 6,093,378 (Deeba) está dirigido a un catalizador para escapes de diésel, suministrando dos o más zeolitas y un componente soportado de metal precioso, tal como platino. Se suministra una primera zeolita en ausencia sustancial de metales preciosos y se dopa una segunda zeolita con un metal precioso. De este modo, la primera zeolita adsorbe hidrocarburos gaseosos y la segunda zeolita cataliza la reducción de los NO_x.

Sin embargo, el paladio ha probado ser adecuado en catalizadores DOC junto con platino, para reducir la cantidad
35 requerida de platino, sin importar que es un poco menos reactivo sobre la base de peso. Debido a la menor reactividad del paladio en catalizadores DOC, es importante asegurar que está localizado en el catalizador DOC de modo que no inhibe su desempeño.

El documento US 2001/0053340 A1 se relaciona con un adsorbente catalizador para la purificación de gases de escape, donde el catalizador está compuesto principalmente de partículas de catalizador, donde cada una
40 comprende un óxido inorgánico resistente al calor y por lo menos un metal noble seleccionado de entre Pt, Pd, y Rh cargado sobre él. El documento US 2008/0125308 A1 se refiere a catalizadores para escapes de motores que contienen un catalizador soportado, de paladio-oro. El documento EP 1 332 787 A1 está orientado a un catalizador para purificar gases de escape, en el que el catalizador incluye una capa de recubrimiento que está compuesta de alúmina y zeolita, y porta un metal noble. Por otro lado, el documento EP 0 904 827 A1 se relaciona con un
45 adsorbente catalizador para purificación de gases de escape, que incluye un soporte monolítico, una capa de adsorbente cargada sobre él, que comprende un componente adsorbente que tiene capacidad de adsorber hidrocarburos, y una capa de catalizador cargada sobre la capa de adsorbente.

En la medida en que las regulaciones sobre emisiones son más exigentes, existe un objetivo continuo para
50 desarrollar sistemas catalizadores de oxidación diésel (DOC) que suministren desempeño mejorado, por ejemplo, desempeño en el inicio de la reacción catalítica. También existe un objetivo para utilizar componentes de DOCs, por ejemplo, las zeolitas y paladio, de una manera tan eficiente como sea posible.

Resumen

Se suministran sistemas de escape y componentes y métodos de uso de los mismos, que emplean un material

catalítico de oxidación diésel sobre un soporte. El soporte puede ser un diseño de circulación transversal usado para un catalizador de oxidación diésel (DOC) o diseño de flujo por la pared usado para un filtro de hollín catalizado (CSF). En un aspecto, se suministra un compuesto catalizador de oxidación diésel en capas, que comprende: un material catalítico de oxidación diésel sobre un vehículo, donde el material catalítico comprende un componente de paladio en una cantidad en el intervalo de 5 a 75 g/pie³ (0.18 a 2.65 kg/m³) y por lo menos dos capas:

una capa trampa de hidrocarburo que comprende por lo menos un tamiz molecular, donde la capa trampa de hidrocarburo es sustancialmente libre de paladio; y

una capa que contiene paladio que comprende el componente de paladio, y es sustancialmente libre de un tamiz molecular, en el que el componente de paladio está localizado sobre un soporte de óxido metálico refractario poroso, de elevada área superficial, en el que el soporte de óxido metálico refractario poroso de elevada área superficial comprende alúmina que tiene un volumen de poro en el intervalo de 0.5 cm³/g y un promedio de diámetro de poro de por lo menos 75 Å.

Otro aspecto suministra un método para tratar una corriente gaseosa de escape de un motor diésel, donde la corriente de escape incluye hidrocarburos, monóxido de carbono y otros componentes de gas de escape, donde el método comprende: puesta en contacto de la corriente de escape con los compuestos catalizadores de oxidación diésel en capas de acuerdo con realizaciones de la presente invención. Otros métodos pueden incluir adicionalmente la conducción de la corriente de gas de escape a uno o más de un filtro de hollín localizado corriente abajo del compuesto catalizador de oxidación diésel y un artículo catalítico de reducción catalítica selectiva (SCR) localizado corriente arriba o corriente abajo del filtro catalizado de hollín (CSF).

Un aspecto adicional suministra un sistema para el tratamiento de una corriente de escape de motores diésel, que incluye hidrocarburos, monóxido de carbono y otros componentes de gases de escape, donde el sistema de tratamiento de emisiones comprende: una conducción de escape en comunicación fluida con el motor diésel a través de un tubo múltiple de escape; el compuesto catalizador de oxidación diésel de acuerdo con realizaciones de la presente invención, en el que el vehículo es un sustrato de flujo transversal o un sustrato de flujo por la pared; y uno o más de los siguientes en comunicación fluida con el compuesto: un filtro de hollín, un artículo catalítico de reducción catalítica selectiva (SCR) y un artículo catalítico para reducción y almacenamiento (NSR) de NO_x.

Descripción detallada

Se suministran sistemas y componentes de escape diésel donde el paladio es segregado de una zeolita en un material catalítico. Por ello, en el material catalítico existen por lo menos dos capas: una que contiene paladio que están sustancialmente libre de zeolitas y una capa trampa de hidrocarburo que comprende por lo menos una zeolita y estas sustancialmente libre de paladio. Con la separación del paladio de la zeolita se pretende aumentar la efectividad del paladio y minimizar la pérdida en actividad de inicio de la reacción catalítica de CO y HC debido a posible envenenamiento con sílica de los metales preciosos (es decir paladio) o migración de metal precioso (por ejemplo paladio) hasta la superficie de la zeolita. Se ha encontrado que la remoción de paladio de la capa que contiene zeolita suministra excelente desempeño de inicio de la reacción catalítica. También es ventajoso separar casi todos (por ejemplo > 80 %, 85 %, 90 %, o incluso 95%) los componentes del metal precioso de la zeolita. Adicionalmente el uso de un soporte de óxido metálico refractario con elevada área superficial para el paladio y platino en ausencia de una zeolita suministra también un excelente desempeño de inicio de la reacción catalítica. El uso de un soporte de óxido metálico refractario de elevada área superficial (sustancialmente libre de metales preciosos) en una capa base también conduce a mejoras en el inicio de la reacción catalítica a conversiones elevadas.

Tales catalizadores son efectivos para oxidar hidrocarburos (HC) y monóxido de carbono (CO) emitidos por un motor diésel, donde la zeolita de la capa trampa de hidrocarburo es activa para adsorción de HC bajo condiciones asociadas con motor diésel y los metales preciosos tales como platino y paladio son activos para la oxidación de HC y CO del escape diésel.

La referencia a un compuesto catalizador indica un artículo catalítico que incluye un sustrato soporte, por ejemplo un sustrato panel, que tiene una o más capas de revestimiento que contienen un componente catalítico, por ejemplo, un componente del grupo de metales preciosos que es efectivo para catalizar la oxidación de HC, CO y/o NO_x.

La referencia "esencialmente no" "esencialmente libre" y "sustancialmente libre" indica que la capa citada no ha sido provista intencionalmente del material citado. Sin embargo, se reconoce que el material puede migrar o difundirse en cantidades menores, que se consideran no sustanciales (esto es < 10 %, 9 %, 8 %, 7 %, 6 %, 5 %, 4 %, 3 %, 2 %, o incluso 1% del material) hasta la capa citada.

Soportes de óxido metálico refractario de elevada superficie se refiere a partículas de soporte que tienen poros

mayores a 20 Å y una amplia distribución de poro. Como se define aquí, tales soportes de óxido metálico excluyen tamices moleculares, específicamente zeolitas. Los soportes de óxido metálico refractario de elevada área superficial, por ejemplo materiales de soporte de alúmina, también denominada como "gama alúmina" o "alúmina activada" exhiben típicamente un área superficial BET mayor a 60 metros cuadrados por gramo ("m²/g"), frecuentemente hasta 200 m²/g o más. Usualmente tal alúmina activada es una mezcla de las fases gama y delta de alúmina, pero puede contener también cantidades sustanciales de fases eta, kappa y theta de alúmina. Pueden usarse óxidos metálicos refractarios diferentes a la alúmina activada, como un soporte para por lo menos algunos de los componentes catalíticos en un catalizador dado. Por ejemplo, para tal uso se conocen ceria, zirconia, alfa alúmina y otros materiales de relleno. Aunque muchos de estos materiales sufren de la desventaja de tener un área superficial BET considerablemente menor que la alúmina activada, aquella desventaja tiende a ser compensada por una mayor durabilidad del catalizador resultante. "Área superficial BET" tiene su significado usual de referirse al método Brunauer, Emmett, Teller para determinar el área superficial mediante adsorción de N₂. El diámetro de poro y el volumen de poro pueden ser determinados también usando adsorción de N₂ tipo BET. De modo deseable, la alúmina activa tiene un área superficial específica de 60 a 350 m²/g, y típicamente 90 a 250 m²/g. Preferiblemente la carga sobre el soporte de óxido refractario es de 0.006 a 0.4 g/cm³ (aproximadamente 0.1 a aproximadamente 6 g/pulgada³) más preferiblemente de aproximadamente 0.1 a 0.3 g/cm³ (2 a aproximadamente 5 g/pulgada³) y más preferiblemente aproximadamente 0.18 a 0.24 g/cm³ (3 a aproximadamente 4 g/pulgada³)

Como se usa aquí, tamices moleculares, tales como zeolitas, se refiere a materiales que en forma de partículas pueden ser soporte a metales catalíticos del grupo de metales preciosos, donde los materiales tienen una distribución de poro sustancialmente uniforme, donde el promedio del tamaño de poro no es mayor a 20 Å. La referencia a un "soporte no zeolita" en una capa de catalizador se refiere a un material que no es un tamiz molecular o zeolita y que recibe metales preciosos, estabilizantes, promotores, aglutinantes y similares, a través de asociación, dispersión, impregnación u otros métodos adecuados. Ejemplos de tales soportes incluyen, pero no están limitados a, óxidos metálicos refractarios con elevada área superficial. De acuerdo con la presente invención, un soporte de óxido metálico refractario de elevada área superficial puede comprender un compuesto activado seleccionado de entre el grupo que consiste en alúmina, zirconia, sílica, titania, sílica-alúmina, zirconia-alúmina, titania-alúmina, lantana-alúmina, lantana-zirconia-alúmina, baria-alúmina, baria-lantana-alúmina, baria-lantana-neodimia-alúmina, zirconia-sílica, titania-sílica, y zirconia-titania.

La zeolita puede ser una zeolita natural o sintética tal como faujasita, chabazita, clinoptilolita, mordenita, sílicalita, zeolita X, zeolita Y, zeolita ultraestable Y, zeolita ZSM-5, zeolita ZSM-12, zeolita SSZ-3, zeolita SAPO5, offretita, o una beta zeolita. Los materiales adsorbentes preferidos de zeolita tienen una elevada relación sílica a alúmina. La zeolita puede tener una relación molar sílica/alúmina desde por lo menos aproximadamente 25/1, preferiblemente por lo menos aproximadamente 50/1, con rangos útiles desde aproximadamente 25/1 a 1000/1, 50/1 a 500/1 así como aproximadamente 25/1 a 300/1, desde aproximadamente 100/1 a 250/1, o de modo alternativo se dan como ejemplo desde aproximadamente 35/1 to 180/1. Las zeolitas preferidas incluyen zeolitas ZSM, Y y beta. Un adsorbente particularmente preferido puede comprender una zeolita beta del tipo divulgado en el documento US 6,171,556. La carga de zeolita no debería ser inferior a 0.006 g/cm³ (0.1 g/pulgada³) con objeto de garantizar suficiente capacidad de almacenamiento de HC y para prevenir una liberación prematura de parafinas almacenadas durante la rampa de temperatura que sigue al almacenamiento a baja temperatura. Preferiblemente, el contenido de zeolita está en el intervalo de 0.02 a 0.04 g/cm³ (aproximadamente 0.4 a aproximadamente 0.7 g/pulgada³). Una liberación prematura de compuestos aromáticos y parafinas de la zeolita puede causar un retardo en el inicio de la reacción catalítica de CO y HC.

La referencia a "impregnado" indica que se coloca una solución que contiene un metal precioso dentro de los poros de un material tal como una zeolita o un soporte de no zeolita. En realizaciones detalladas, se logra la impregnación de metales preciosos mediante humedad incipiente, donde un volumen de solución diluida que contiene metal precioso es aproximadamente igual al volumen de poro de los cuerpos de soporte. En general, la impregnación por humedad incipiente conduce a una distribución sustancialmente uniforme de la solución del precursor, a través del sistema de poros del material. También se conocen en la técnica y pueden ser usados otros métodos de adición del metal precioso.

La referencia a OSC (componente de almacenamiento de oxígeno) se dirige a una entidad que tiene estado de multivalencia y puede almacenar y liberar oxígeno de manera activa, bajo condiciones de agotamiento. Típicamente, un componente de almacenamiento de oxígeno comprenderá uno o más óxidos que pueden ser reducidos, de uno o más metales de tierras raras. Ejemplos de componentes adecuados de almacenamiento de oxígeno incluyen ceria. También puede incluirse praseodimia como un OSC o un promotor.

Abajo se suministran detalles de los componentes de un artículo para tratamiento de gas y sistema de acuerdo con las realizaciones de la invención.

El soporte

De acuerdo con una o más realizaciones, el vehículo puede ser cualquiera de aquellos materiales usados típicamente para preparar catalizadores DOC y comprenderá preferiblemente una estructura de panel metálica o de cerámica. Puede emplearse cualquier soporte adecuado, como un soporte monolítico del tipo que tiene una pluralidad de pasos finos, paralelos para el flujo de gas, que se extienden a través de él desde una cara de entrada o de salida del soporte, tal que los pasos están abiertos para el flujo del fluido a través de ellos. Los pasos, que son esencialmente rutas rectas desde su entrada del fluido hasta su salida del fluido, están definidos por paredes sobre las cuales el material catalítico está recubierto como un "revestimiento delgado" de modo que los gases que fluyen a través de los pasos hacen contacto con el material catalítico. Los pasos de flujo del vehículo monolítico son canales de pared delgada que pueden ser de cualquier forma y tamaño de corte transversal adecuado, tal como trapezoidal, rectangular, cuadrada, sinusoidal, hexagonal, oval, circular, etc.

El filtro de flujo de pared porosa usado de acuerdo con la presente invención está catalizado opcionalmente, en que la pared de dicho elemento tiene sobre ella o contenida dentro de ella uno o más materiales catalíticos, tales composiciones de catalizador CSF fueron descritas aquí anteriormente. Los materiales catalíticos pueden estar presentes sólo sobre el lado de entrada de la pared del elemento, sólo en el lado de salida, en ambos lados de entrada y salida, o puede consistir total o parcialmente en el material catalítico dentro de la pared en sí misma. En otra realización, esta invención puede incluir el uso de una o más capas de revestimiento delgado de materiales catalíticos y combinaciones de una o más capas de materiales catalíticos sobre las paredes de entrada y/o salida del elemento.

Tales vehículos monolíticos pueden contener hasta aproximadamente 900 o más pasos de flujo (o "celdas") por 6.45 cm^2 (por pulgada cuadrada) de sección transversal, aunque pueden usarse de mucho menos. Por ejemplo, el vehículo puede tener desde aproximadamente 50 a 600, más usualmente desde aproximadamente 200 a 400, celdas por 6.45 cm^2 (por pulgada cuadrada ("cpsí")). Las celdas pueden tener secciones transversales que son rectangulares, cuadradas, circulares, ovales, triangulares, hexagonales, o son de otras formas poligonales. Los sustratos de flujo transversal tienen típicamente un espesor de pared entre 0.005 y 0.3 cm (0.002 y 0.1 pulgadas). Los sustratos de flujo transversal preferido tienen un espesor de pared de entre 0.005 y 0.04 cm (0.002 y 0.015 pulgadas).

El soporte de cerámica puede estar hecho de cualquier material refractario adecuado, por ejemplo cordierita, cordierita- α alúmina, nitruro de silicio, carburo de silicio, mulita de zirconio, espodumeno, alúmina- magnesia de sílica, silicato de zirconio, silimanita, silicatos de magnesio, zirconio, petalita, α -alúmina, aluminosilicatos y similares.

Los soportes útiles para los compuestos catalizadores en capas de la presente invención pueden ser también metálicos por naturaleza y están compuestos de uno o más metales o aleaciones de metales. Los soportes metálicos pueden ser empleados en varias formas tales como láminas corrugadas o forma monolítica. Los soportes metálicos preferidos incluyen los metales resistentes al calor y las aleaciones de metales tales como titanio y acero inoxidable, así como otras aleaciones en las cuales el hierro es un componente mayor y sustancial. Tales aleaciones pueden contener uno o más de níquel, cromo y/o aluminio, y la cantidad total de estos metales puede comprender de manera ventajosa por lo menos 15 % en peso de la aleación, por ejemplo 10-25 % en peso de cromo, 3-8 % en peso de aluminio y hasta 20 % en peso de níquel. Las aleaciones pueden contener también pequeñas cantidades o trazas de uno o más de otros metales tales como manganeso, cobre, vanadio, titanio y similares. La superficie o los soportes metálicos pueden ser oxidados a elevadas temperaturas, por ejemplo 1000°C y mayores, para mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación, formando una capa de óxido sobre la superficie del soporte. Tal oxidación inducida por la elevada temperatura puede aumentar la adherencia de los componentes soporte de óxido metálico refractario y metal catalíticamente promotor, al soporte.

Para un filtro catalizado de hollín, el sustrato puede ser un filtro de panel de flujo por la pared, filtro de fibra enrollada o empacada, espuma de celda abierta, filtro de metal sinterizado, etc., donde se prefieren los filtros de flujo por la pared. Los sustratos de flujo por la pared útiles para ser soporte de las composiciones CSF tienen una pluralidad de pasos finos de flujo de gas, sustancialmente paralelos, que se extienden a lo largo del eje longitudinal del sustrato. Típicamente, cada paso está bloqueado en un extremo del cuerpo de sustrato, con pasos alternos bloqueados en caras terminales opuestas.

Los sustratos para flujo por la pared preferidos para uso en el sistema de la invención incluyen paneles monolíticos de pared porosa fina, a través de los cuales la corriente de fluido pasa sin causar un incremento muy alto en la presión de retorno o presión a través del artículo. Normalmente, la presencia de un artículo de flujo por la pared limpio creará una presión de retorno de 2 a 690 hPa (1 pulgada de columna de agua a 10 psig). Los sustratos cerámicos de flujo por la pared usados en el sistema están formados preferiblemente de un material que tiene una porosidad de por lo menos 40 % (por ejemplo de 40 a 70%) que tiene un tamaño promedio de poro de por lo menos 5 micrones por ejemplo de 5 a 30 micrones). Más preferiblemente, los sustratos tienen una porosidad de por lo menos 50 % y tienen un tamaño promedio de poro de por lo menos 10 micrones. Cuando se recubren sustratos con

5 estas porosidades y este tamaño promedio de poro, con las técnicas descritas abajo, pueden cargarse adecuados niveles de las composiciones de catalizador CSF sobre los sustratos, como para alcanzar excelente eficiencia de conversión de NOx e incineración del hollín. Estos sustratos son todavía capaces de retener adecuadas características de flujo de escape, es decir aceptables presiones de retorno, a pesar de la carga del catalizador CSF. Por ejemplo, en el documento US 4,329,162 se divulgan sustratos de flujo por la pared adecuados.

Preparación de compuestos catalizadores

10 Los compuestos catalizadores de la presente invención pueden estar formados de una capa individual o capas múltiples. En algunos casos, puede ser adecuado preparar una pasta de material catalítico y usar esta pasta para formar varias capas sobre el soporte. Los compuestos pueden ser preparados fácilmente mediante procedimientos bien conocidos en la técnica previa. Abajo se expone un procedimiento representativo. Como se usa aquí, el término "revestimiento delegado" tiene su significado usual en la técnica, de un recubrimiento delgado, adherente de un material catalítico u otro aplicado a un material soporte sustrato, tal como un miembro soporte tipo panel, el cual es suficientemente poroso para permitir el paso a través de él de la corriente de gas que está siendo tratada.

15 El compuesto catalizador puede ser preparado fácilmente en capas sobre un soporte monolítico. Para una primera capa de un revestimiento delgado específico, se forman pastas en un vehículo apropiado, por ejemplo agua, de partículas finamente divididas de un óxido metálico refractario de elevada área superficial, tal como gama alúmina. El soporte puede ser entonces sumergido una o más veces en tal pasta o la pasta puede cubrir el soporte tal que se depositará sobre el soporte la cantidad deseada del óxido metálico por ejemplo 0.03 a 0.15 g/cm³ (aproximadamente 0.5 a aproximadamente 2.5 g/pulgada³) por cada inmersión. Para incorporar componentes tales como metales preciosos (por ejemplo paladio, rodio, platino, y/o combinaciones de los mismos), estabilizantes y/o promotores, pueden incorporarse en la pasta tales componentes, como una mezcla de compuestos o complejos que pueden dispersarse en agua o son solubles en agua. Después de ello el soporte recubierto es calcinado mediante calentamiento, por ejemplo a 400-600°C por aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 3 horas. Típicamente, cuando se desea paladio, el componente de paladio es utilizado en la forma de un compuesto o complejo para lograr dispersión del componente sobre el soporte de óxido metálico refractario, por ejemplo alúmina activada. Para los propósitos de la presente invención, el término "componente de paladio" indica cualquier compuesto, complejo o similar que, por calcinación o uso del mismo, se descompone o de otro modo se convierte a una forma catalíticamente activa, usualmente el metal o el óxido metálico. Los compuestos solubles en agua o compuestos o complejos del componente de metal que pueden dispersarse en agua pueden ser usados en tanto el medio líquido usado para impregnar o depositar el componente de metal sobre las partículas de soporte de óxido metálico refractario, no reaccione de manera adversa con el metal o su compuesto o su complejo u otros componentes que pueden estar presentes en la composición de catalizador y que tienen la capacidad de ser removidos del componente de metal, mediante por volatilización o descomposición por calentamiento y/o aplicación de un vacío. En algunos casos, la completa remoción del líquido no puede tener lugar hasta que el catalizador es puesto en uso y sometido a las elevadas temperaturas encontradas durante la operación. En general tanto desde el punto de vista económico como ambiental, se usan soluciones acuosas de compuestos o complejos solubles de los metales preciosos. Por ejemplo, son compuestos adecuados nitrato de paladio o nitrato de tetraamina paladio. Durante el paso de calcinación, o por lo menos durante la fase inicial de uso del compuesto, tales compuestos son convertidos en una forma catalíticamente activa del metal o de un compuesto del mismo.

40 Un método adecuado para preparar cualquier capa del catalizador compuesto en capas de la invención, es preparar una mezcla de una solución de un compuesto deseado del metal precioso (por ejemplo compuesto de paladio) y por lo menos un soporte, tal como un soporte de óxido de metal refractario de elevada área superficial, finamente dividido, por ejemplo gama alúmina, que está suficientemente seco para absorber sustancialmente toda la solución para formar un sólido húmedo que más tarde es combinado con agua para formar la pasta que puede usarse para hacer un recubrimiento. En una o más realizaciones, la pasta es ácida, y tiene, por ejemplo, un pH de aproximadamente 2 a menos de aproximadamente 7. Puede bajarse el pH de la pasta mediante la adición de una cantidad adecuada de un ácido orgánico o inorgánico a la pasta. Pueden usarse combinaciones de ambos cuando se considera la compatibilidad del ácido y materias primas. Los ácidos inorgánicos incluyen, pero no están limitados a, ácido nítrico. Los ácidos orgánicos incluyen, pero no están limitados, a ácidos acético, propiónico, oxálico, malónico, succínico, glutámico, adípico, maleico, fumárico, ftálico, tartárico, cítrico y similares. Después de ello, si se desea, pueden añadirse a la pasta compuestos o estabilizantes solubles en agua o que pueden dispersarse en agua, por ejemplo acetato de bario, y un promotor, por ejemplo nitrato de lantano.

55 En una realización, la pasta es luego sometida a pulverización para dar como resultado que sustancialmente todos los sólidos tienen tamaños de partícula inferiores a aproximadamente 20 micrones, es decir entre aproximadamente 0.1-15 micrones, en un diámetro promedio. La pulverización puede ser lograda en un molino de bolas u otro equipo similar, y el contenido de sólidos de la pasta puede ser, por ejemplo de aproximadamente 20-60 % en peso, más particularmente aproximadamente 30-40 % en peso.

Pueden prepararse capas adicionales, es decir segunda y tercera capas y ser depositadas sobre la primera capa de la misma forma como se describió arriba, para la deposición de la primera capa sobre el soporte.

El suministro de sustratos de catalizador recubiertos, con varias zonas, puede ser realizado mediante métodos conocidos en la técnica, como se describe por ejemplo en el documento 7,189,376.

- 5 A continuación se suministran realizaciones del catalizador en capas, incluyendo tales combinaciones como las citadas, usadas solas o en combinaciones ilimitadas, cuyos usos incluyen sistemas y métodos de otros aspectos de la presente invención.

En la realización 1, que está de acuerdo con la presente invención, se suministra un compuesto catalizador de oxidación diésel en capas, que comprende: un material catalítico de oxidación diésel sobre un soporte, donde el material catalítico comprende un componente de paladio en una cantidad en el intervalo de 5 a 75 g/pie³ (0.18 a 2.65 kg/m³) y por lo menos dos capas: una capa trampa de hidrocarburo que comprende por lo menos un tamiz molecular, donde la capa trampa de hidrocarburo está sustancialmente libre de paladio; y una capa que contiene paladio que comprende el componente de paladio, y está sustancialmente libre de un tamiz molecular, en el que el componente de paladio está localizado sobre un soporte de óxido metálico refractario poroso, de elevada área superficial, en el que el soporte de óxido metálico refractario poroso, de elevada área superficial comprende alúmina que tiene un volumen de poro en el intervalo de 0.5 cm³/g y un promedio de diámetro de poro de por lo menos 75 Å.

En la realización 2, el material catalítico comprende además el componente de platino, en el intervalo de 10 g/pie³ a 150 g/pie³ (0.35 a 5.30 kg/m³), donde una cantidad de hasta 20 % en peso del componente de platino está incorporada dentro del por lo menos un tamiz molecular, y una cantidad de por lo menos 80 % en peso del componente de platino está sobre el soporte de óxido metálico refractario poroso, de elevada área superficial de la capa que contiene paladio.

En la realización 3, el catalizador compuesto en capas comprende además una capa base de recubrimiento.

Cualquiera de las realizaciones 1 a 3 y sistemas y métodos de uso de las mismas puede tener uno o más de los siguientes rasgos opcionales de diseño:

25 el soporte de óxido metálico refractario poroso, de elevada área superficial comprende un compuesto que es activado, estabilizado, o seleccionado del grupo que consiste en alúmina, zirconia, sílica, titania, sílica-alúmina, zirconia-alúmina, titania-alúmina, lantana-alúmina, lantana-zirconia-alúmina, baria-alúmina, baria-lantana-alúmina, baria-lantana-neodimia-alúmina, zirconia-sílica, titania-sílica, y zirconia-titania;

30 el soporte de óxido metálico refractario poroso, de elevada área superficial comprende alúmina que tiene un promedio de diámetro de poro en el intervalo de 75 Å a 150 Å;

el tamiz molecular comprende una zeolita que comprende una beta-zeolita, ZSM-5, zeolita-Y o combinaciones de ellas;

la zeolita comprende una relación sílica a alúmina en el intervalo de 20:1 a 1000:1;

35 el catalizador compuesto en capas comprende además una capa base de recubrimiento localizada sobre el soporte y localizada debajo de las por lo menos dos capas, donde la capa base de recubrimiento comprende un óxido de metal refractario de elevada área superficial;

40 el soporte de óxido metálico refractario poroso, de elevada área superficial comprende alúmina que tiene un área superficial en el intervalo de 80 a 200 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de 0.6 a 1.0 cm³/g, y un promedio de diámetro de poro en el intervalo de 70 Å a 150 Å, y en el que la zeolita comprende una beta zeolita dentro de la cual está incorporada la cantidad de por lo menos 10 % en peso del componente de platino;

el catalizador compuesto en capas tiene una carga total de componente de metal precioso en una cantidad en el intervalo de 15 a 225 g/pie³ (0.53 a 7.95 kg/m³);

la relación en peso de platino a paladio del material catalítico está en el intervalo de 10:1 a 1:10; en una realización específica, la relación en peso de platino a paladio en el material catalítico está en el intervalo de 4:1 a 1:1;

45 la capa que contiene paladio está localizada sobre el soporte y la capa trampa de hidrocarburo está localizada sobre la capa que contiene paladio, o la capa trampa de hidrocarburo está localizada sobre el soporte y la capa que contiene paladio está localizada sobre la capa trampa de hidrocarburo;

la capa trampa de hidrocarburo está sustancialmente libre de componentes de metal precioso soportados sobre no zeolita;

la capa trampa de hidrocarburo está sustancialmente libre de componentes de almacenamiento de oxígeno;

el material catalítico está sustancialmente libre de metales base en cantidades adecuadas para el almacenamiento de NO_x (óxidos de nitrógeno);

tales metales base incluyen, pero no están limitados a, Ba, Mg, K, y La, y similares;

5 el material catalítico está libre de rodio;

la capa que contiene paladio está localizada sobre el soporte y la capa trampa de hidrocarburo está localizada sobre la capa que contiene paladio con el área superficial elevada; y el soporte de óxido metálico refractario poroso, de elevada área superficial comprende alúmina que tiene un área superficial en el intervalo de 80 a 200 m²/g y un volumen de poro en el intervalo de 0.6 a 1.0 cm³/g, y el promedio de diámetro de poro está en el intervalo de 70 Å a 150 Å y la por lo menos una zeolita comprende beta-zeolita;

10 y el material catalítico comprende además un componente de platino, donde una cantidad de hasta 10 % en peso del componente de platino está incorporada dentro de la beta-zeolita, y una cantidad de por lo menos 90 % en peso del componente de platino está sobre la alúmina.

Ejemplos

15 Los siguientes ejemplos no limitantes servirán para ilustrar las diferentes realizaciones de la presente invención. En cada uno de los ejemplos, el soporte era cordierita. La referencia a un primer recubrimiento y a un segundo recubrimiento, no da limitación sobre la localización u orientación del recubrimiento.

Ejemplo 1

20 Se preparó un compuesto que tenía un material catalítico, usando tres capas: una capa base de recubrimiento, una capa interior, y una capa exterior. El catalizador compuesto en capas contenía paladio y platino con una carga total de metal precioso de aproximadamente 4.2 g/L (120 g/pie³) y con una relación nominal Pt/Pd/Rh de 2/1/0. El sustrato tenía un volumen de 5.3 pulgadas³ (0.09 L), una densidad celular de 400 células por pulgada cuadrada, y un espesor de pared de aproximadamente 100 µm. las capas fueron preparadas como sigue:

Capa base de recubrimiento

25 El componente presente en la capa base de recubrimiento era 100 % gama alúmina de elevada área superficial (70 m²/g). La carga total de la capa base de recubrimiento fue 0.06 g/cm³ (1.0 g/pulgada³).

30 Se formó una pasta acuosa combinando la gama alúmina con agua (pasta de 45-50 % de sólidos) y ácido acético hasta pH < 4.5 y moliendo hasta un tamaño de partícula de 90 % inferior a 8 micrones. La pasta fue aplicada sobre un soporte de cordierita usando métodos de deposición conocidos en la técnica para depositar el catalizador sobre un sustrato de cordierita. Después del recubrimiento, se secaron el soporte más la capa base de recubrimiento y luego se calcinaron a una temperatura de 450°C por aproximadamente 1 hora.

Capa interior

35 Los componentes presentes en la capa interior eran gama alúmina de elevada área superficial (80 m²/g), platino, y paladio, en concentraciones de aproximadamente 95.1 %, 3.2 %, y 1.7 %, respectivamente, basadas en el peso calcinado del catalizador. La carga total de la capa intermedia era 0.09 g/cm³ (1.4 g/pulgada³). La capa interior contenía 100 % de la carga de paladio y aproximadamente 90 % de la carga de platino. La gama alúmina tenía un volumen de poro total de adsorción en punto individual en el intervalo de 0.59 - 0.71 cm³/g y un promedio de diámetro de poro BET en el intervalo de 319-350 Å.

40 Sobre la gama alúmina se impregnaron paladio en forma de una solución de nitrato de paladio y platino en forma de una sal de amina, mediante un mezclador planetario (mezclador P), para formar un polvo húmedo mientras se alcanzaba la humedad incipiente. Se formó entonces una pasta acuosa, usando un ácido para reducir el pH a < 4.5. La pasta fue entonces molida hasta un tamaño de partícula de 90 % inferior a 10 micrones. Se aplicó la pasta sobre el soporte de cordierita, sobre la capa interior usando métodos de deposición conocidos en la técnica, para depositar el catalizador sobre un sustrato de cordierita. Después del recubrimiento, se secaron el soporte más la capa inferior y la capa interna, y luego se calcinaron a una temperatura de 450°C por aproximadamente 1 hora.

45

Capa exterior

Los componentes presentes en la capa exterior eran una gama alúmina de elevada área superficial, zeolita H-beta, 0.6 % zeolita Pt beta, un aglutinante, en concentraciones de aproximadamente 32.3 %, 25.8 %, 38.7 %, y 3.2 %, respectivamente, basadas en el peso calcinado del catalizador. La carga total de la capa exterior era 0.05 g/cm³

(0.8 g/pulgada³).

Se formó una pasta acuosa de la gama alúmina, usando un ácido para reducir el pH a < 4.5. Se molió la pasta hasta un tamaño de partícula de 90 % inferior a 16 micrones. Se añadieron a la pasta la zeolita H-beta y la zeolita Pt-beta. Se molió entonces la pasta hasta un tamaño de partícula de 90 % inferior a 10 micrones. Se añadió el aglutinante a la pasta. Se aplicó la pasta sobre el soporte de cordierita sobre la capa intermedia usando métodos de deposición conocidos en la técnica, para depositar el catalizador sobre un sustrato de cordierita. Después del recubrimiento, se secaron el soporte más la capa inferior, capa interior y capa exterior, y se calcinaron entonces a una temperatura de 450°C por aproximadamente 1 hora.

Ejemplo 2

Se preparó un compuesto que tiene un material catalítico, usando dos capas: una capa interior y una capa exterior. El catalizador compuesto en capas contenía paladio y platino con una carga total de metal precioso de aproximadamente 4.2 g/L (120 g/pie³) y con una relación nominal Pt/Pd/Rh de 2/1/0. El sustrato tenía un volumen de 5.3 pulgada³ (0.09 L), una densidad celular de 400 células por pulgada cuadrada, y un espesor de pared de aproximadamente 100 µm. Se preparó la capa interior con los mismos componentes, cantidades y métodos que la capa interior del Ejemplo 1. La capa exterior fue preparada con los mismos componentes y cantidades de la capa exterior del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Comparativo

Se preparó un compuesto de comparación que tenía un material catalítico, usando dos capas: una capa interior y una capa exterior. El catalizador compuesto en capas contenía paladio y platino con una carga total de metal precioso de aproximadamente 4.2 g/L (120 g/pie³) una relación nominal Pt/Pd/Rh de 2/1/0. Las capas fueron preparadas como sigue:

Capa interior

Los componentes presentes en la capa interior eran gama alúmina de alta área superficial (70 m²/g), promotores, y metales preciosos de platino y paladio presentes en la capa en una cantidad de 2.1 g/L (60 g/pie³) y con una relación nominal Pt/Pd de 7/5. La gama alúmina tenía un volumen total de poro de adsorción en punto individual de aproximadamente 0.4 cm³/g y un promedio de diámetro de poro BET aproximadamente 74 Å.

Se impregnaron el paladio en la forma de una solución de nitrato de paladio y el platino en la forma de una sal de amina, sobre la gama alúmina, mediante un mezclador planetario (mezclador P) para formar un polvo húmedo mientras se lograba la humedad incipiente. Se formó entonces una pasta acuosa, usando un ácido para reducir el pH. Se molió la pasta hasta un tamaño de partícula de 90 % inferior a aproximadamente 10 micrones. La pasta fue aplicada sobre el soporte de cordierita, usando métodos de deposición conocidos en la técnica, para depositar el catalizador sobre un sustrato de cordierita. Después del recubrimiento, se secaron y después calcinaron el soporte más la capa interior.

Capa exterior

Los componentes presentes en la capa exterior eran gama alúmina de elevada área superficial (100 m²/g), beta-zeolita, y un promotor, y los metales preciosos de platino y paladio estaban presentes en la capa en la cantidad de 2.1 g/L (60 g/pie³) y con una relación nominal Pt/Pd de 3/1. Los metales preciosos estaban soportados sobre la gama alúmina. La gama alúmina tenía un volumen total de poro de adsorción de punto individual de aproximadamente 0.4 cm³/g y un promedio de diámetro de poro BET en el intervalo de 150-171 Å.

Se impregnaron el paladio en la forma de una solución de nitrato de paladio y el platino en la forma de una sal de amina, sobre la gama alúmina, mediante un mezclador planetario (mezclador P) para formar un polvo húmedo mientras se lograba la humedad incipiente. Se formó entonces una pasta acuosa, usando un ácido para reducir el pH. Se molió la pasta hasta un tamaño de partícula de 90 % inferior a aproximadamente 10 micrones. Se añadieron la beta zeolita y el promotor a la pasta. La pasta fue aplicada sobre el soporte de cordierita, sobre la capa interior, usando métodos de deposición conocidos en la técnica, para depositar el catalizador sobre un sustrato de cordierita. Después del recubrimiento, se secaron y después calcinaron el soporte más la capa interior y la capa exterior.

Ejemplo 4

Prueba

Se probaron los compuestos de los Ejemplos 1-3 como sigue. Se envejecieron compuestos catalizadores de

5 tamaño 1.5" x 3.0" (3.8 cm x 7.6 cm) con envejecimiento de laboratorio a aproximadamente 750°C por 5 horas en corriente de aire al 10 %. Después del envejecimiento, se evaluó en los compuestos el inicio de la reacción catalítica, usando un sistema reactor de laboratorio. El protocolo de prueba de inicio de la reacción catalítica incluyó una composición de gas de prueba de 1500 ppm de CO, 400 ppm de C₁ (134 ppm de C₃H₆, 133 ppm de C₇H₈, n-C₁₀H₂₂), 10 % de O₂, 100 ppm de NO, 5 % de CO₂, y 7 % de H₂O. La rata de la rampa fue de 15°C/min. La velocidad espacial era 50,000 h⁻¹. No hubo saturación inicial en la alimentación de gas de reacción.

10 Se midieron las conversiones de HC/CO mientras se aumentó rápidamente la temperatura de 80°C a 325°C. Se midió la concentración de CO usando un equipo de Análisis Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR). Se midieron los hidrocarburos totales (THC) usando un FID. En la tabla 1 se reporta la temperatura a la cual ocurrió 50 % de la conversión de CO y THC.

Tabla 1:

	HC, °C	CO, °C
Ejemplo 1	157	156
Ejemplo 2	153	154
Ejemplo 3 de comparación	170	177

15 Los resultados de la prueba de inicio de la reacción catalítica indicaron claramente los beneficios del uso de catalizador que tiene paladio separado de la capa de zeolita, y que tiene una alúmina porosa en la capa interior, que soporta los componentes de metal precioso.

Ejemplo 5

20 Se evaluó el efecto de la porosidad sobre el soporte del catalizador. La prueba de inicio de la reacción catalítica fue hecha sobre soportes recubiertos individuales formados de acuerdo con los métodos establecidos aquí en "Preparation of Catalyst Composites" de revestimientos delgados que contienen polvos de alúmina de alta porosidad, en niveles de carga de 0.06 g/cm³ (1 g/pulgada³) y metales preciosos de platino y paladio, que tienen una relación Pt:Pd de 2:1 para cargas de 2.1 g/L (60 g/pie³). La alúmina de alta porosidad de la muestra 5A muestra una ventaja de inicio de la reacción catalítica de 25°C, comparada con una alúmina de baja porosidad de la muestra 5B (de comparación) como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2:

Muestra	Área superficial de alúmina (m ² /g)	Volumen total de poro de alúmina (cm ³ /g)	Tamaño promedio de poro de alúmina (diámetro)	Inicio de reacción catalítica de CO (T50, °C)
5A	148	0.85	99	179
5B de comparación	143	0.47	50	204

25

Ejemplo 6

30 Se evaluó el efecto de la segregación de paladio y la mayoría del platino de la zeolita. Se evaluó la conversión de monóxido de carbono para 3 catalizadores usando un vehículo de prueba EURO 4, de 2.0 L durante la prueba NEDC después de un envejecimiento del motor a 750 °C/24 horas. Los catalizadores tenían las siguientes composiciones y estructuras y suministraron la citada eficiencia de conversión de CO, como se muestra en la Tabla 3:

Tabla 3

Muestra	Capa de fondo	Capa superior	Eficiencia de conversión % de CO
6A	Zeolita H-beta impregnada con Pt (5 g/pie ³ (0.18 kg/m ³) de Pt)	γ -Al ₂ O ₃ impregnada con Pt y Pd (40 g/pie ³ (1.41 kg/m ³) de Pd) (115 g/pie ³ (4.06 kg/m ³) de Pt)	35
6B	γ -Al ₂ O ₃ impregnada con Pt y Pd (40 g/pie ³ (1.41 kg/m ³) de Pd) (115 g/pie ³ (4.06 kg/m ³) de Pt)	Zeolita H-beta impregnada con Pt (5 g/pie ³ (0.18 kg/m ³) de Pt)	41
Capa individual			
6C de comparación	Mezcla de γ -Al ₂ O ₃ impregnada con Pt y Pd (40 g/pie ³ (1.41 kg/m ³) de Pd) con Zeolita H-beta impregnada con Pt (5 g/pie ³ (0.18 kg/m ³) de Pt) (115 g/pie ³ (4.06 kg/m ³) de Pt)		30

5 Las muestras 6A y 6B que tenían segregación de paladio y la mayoría del platino de la zeolita, mostraron mejora en la conversión de CO, comparadas con la muestra 6C, que tenía una capa individual de catalizador con la misma composición total de las muestras 6A y 6B.

Ejemplo 7

10 Se preparó un compuesto que tenía un material catalítico, usando tres capas: una capa base de recubrimiento, una capa interior, y una capa exterior. El catalizador compuesto en capas contenía paladio y platino con una carga total de metal precioso de 4.2 g/L (120 g/pie³) y con una relación nominal Pt/Pd/Rh de 2/1/0. El sustrato tenía un volumen de 75.5 pulgadas³ (1.24 L), una densidad celular de 400 células por pulgada cuadrada, y un espesor de pared de aproximadamente 6 μ m. Las capas fueron preparadas como sigue:

Capa base de recubrimiento

El componente presente en la capa base de recubrimiento era gama alúmina 100 % de elevada área superficial (70 m²/g). La carga total de la capa base de recubrimiento era de 0.06 g/cm³ (1.0 g/pulgada³).

15 Se formó una pasta acuosa mediante combinación de gama alúmina con agua (pasta de 45-50 % de sólidos) y un ácido hasta pH < 4.5 y molienda hasta un tamaño de partícula de 90 % inferior a 10 micrones. La pasta fue aplicada sobre un soporte de cordierita usando métodos de deposición conocidos en la técnica, para depositar el catalizador sobre un sustrato de cordierita. Después del recubrimiento, se secaron y luego calcinaron el soporte más la capa base de recubrimiento, a una temperatura de 450°C por aproximadamente 1 hora.

20 Capa interior

25 Los componentes presentes en la capa interior eran gama alúmina de elevada área superficial (160 m²/g), platino, paladio, y un estabilizante. La carga total de la capa intermedia era 0.098 g/cm³ (1.6 g/pulgada³). La capa interior contenía 100 % del paladio y aproximadamente 90 % de la carga de platino. La gama alúmina tenía un volumen de poro total de adsorción en punto individual en el intervalo de 0.85 cm³/g y un diámetro promedio de poro BET de 100 Å.

30 Se impregnaron paladio y platino en forma de sales solubles, sobre la gama alúmina por medio de mezclador planetario (mezclador P), para formar un polvo húmedo mientras se alcanzaba la humedad incipiente. Se formó entonces una pasta acuosa, usando un ácido para reducir el pH a < 4.5. Se molió la pasta hasta un tamaño de partícula de 90 % inferior a 10 micrones. La pasta fue aplicada entonces sobre el soporte de cordierita sobre la capa base de recubrimiento usando métodos de deposición conocidos en la técnica, para deposición de catalizador sobre un soporte de cordierita. Después del recubrimiento, el soporte más la capa base y capas intermedias fueron secados y luego calcinados a una temperatura de 450°C por aproximadamente 1 hora.

Capa exterior

35 Los componentes presentes en la capa exterior eran una gama alúmina de elevada área superficial (160 m²/g), zeolita H-beta, y platino. La carga total de la capa exterior era de 0.05 g/cm³ (0.8g/pulgada³).

Se formó una pasta acuosa de la gama alúmina, usando un ácido para reducir el pH a < 4.5. Se molió la pasta hasta un tamaño de partícula de 90 % inferior a 10 micrones. Se usó una sal soluble de platino para impregnar la zeolita H-beta, la cual fue añadida a la pasta. La pasta fue entonces molida hasta un tamaño de partícula de 90 % inferior a 10 micrones. La pasta fue aplicada sobre el soporte de cordierita sobre la capa interior, usando métodos de deposición conocidos en la técnica para depositar el catalizador sobre un sustrato de cordierita. Después del recubrimiento, el soporte más la capa base, capas intermedia y exterior fueron secados y entonces calcinados a una temperatura de 450°C por aproximadamente 1 hora.

Ejemplo 8

Prueba

Los materiales catalíticos de los Ejemplos 3 y 7 fueron recubiertos sobre sustratos de 75 pulgada³ (1.24 L) y se les evaluó el desempeño de inicio de la reacción catalítica del motor. Se midieron las conversiones HC/CO mientras se elevaba rápidamente la temperatura desde 80°C hasta 325°C. Se midió la concentración de CO usando un equipo de análisis Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR). Se midieron los hidrocarburos totales (THC) usando un FID. En la tabla 4 se reportan las eficiencias de conversión, T₅₀ para CO (temperatura a la cual fue convertido en 50 % de CO), T₇₀ para HC (temperatura a la cual fue convertido el 70 % de los HCs). La tabla 4 muestra que el catalizador en capas del Ejemplo 7 suministró una mejora de 18°C para la conversión de hidrocarburo a 70 % y de 31°C para la conversión de monóxido de carbono a 50%.

Tabla 4:

	HC, T ₇₀ °C	CO, T ₅₀ °C
Ejemplo 7	202	180
Ejemplo 3 de comparación	220	211

Se probaron los catalizadores en capas de los Ejemplos 3 y 7 en vehículos tipo EURO 4 que tenían 2 tamaños diferentes de motor: Un motor de 1.5 L y un motor de 2 L. En la tabla 5 se reportan las eficiencias de conversión para CO y HC medidas en el ciclo regulado europeo de conducción NEDC.

Tabla 5:

	Tamaño de motor	Eficiencia de conversión de CO (%)	Eficiencia de conversión de HC (%)
Ejemplo 7	1.5 L	69	76
Ejemplo 3 de comparación	1.5 L	46	64
Ejemplo 7	2 L	71	77
Ejemplo 3 de comparación	2 L	48	65

Estos resultados de prueba de conversión en vehículo en la Tabla 5 indicaron claramente los beneficios de usar un catalizador que tiene paladio separado de la capa de zeolita y que tiene una alúmina porosa en la capa interior, soportando los componentes de metal precioso. Para CO, la eficiencia de conversión mejoró en 23 puntos porcentuales y para HC, la eficiencia de conversión mejoró en 12 puntos porcentuales.

Ejemplo 9

Se prepara un filtro de hollín catalizado (CSF) que tiene un material catalítico, usando tres capas: una capa base de recubrimiento, una capa interior y una capa exterior. El CSF contiene paladio y platino con una carga total PGM de 0.88 g/L (25 g/pie³) y una relación nominal Pt/Pd/Rh de 2/1/0. Las capas contienen composiciones de acuerdo con uno o más de los Ejemplos 1, 3, y 7 con cargas suficientes para convertir CO y HCs sin efecto dañino sobre la presión de retorno.

La referencia a través de esta especificación a "una realización", "ciertas realizaciones", "una o más realizaciones" o

5 "una realización" indica que un rasgo, estructura, material o característica particulares descritas en conexión con la realización, es incluido en por lo menos una realización de la invención. Así, las apariciones de las frases tales como "en una o más realizaciones", "en ciertas realizaciones", "en una realización" o "en una realización" en diferentes sitios a través de esta especificación, no se refieren necesariamente a la misma realización de la invención. Además, los rasgos, estructuras, materiales o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más de las realizaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto catalizador de oxidación diésel en capas, que comprende:
- un material catalítico de oxidación diésel sobre un vehículo, donde el material catalítico comprende un componente de paladio en una cantidad en el intervalo de 5 a 75 g/pie³ (0.18 a 2.65 kg/m³) y por lo menos dos capas:
- 5 una capa trampa de hidrocarburo que comprende por lo menos un tamiz molecular, donde la capa trampa de hidrocarburo es sustancialmente libre de paladio; y
- una capa que contiene paladio que comprende el componente de paladio, y está sustancialmente libre de un tamiz molecular, en la que el componente de paladio está localizado sobre un soporte de óxido metálico refractario poroso, de elevada área superficial;
- 10 en la que el soporte de óxido metálico refractario poroso de elevada área superficial comprende alúmina que tiene un volumen de poro en el intervalo de 0.5 a 1.5 cm³/g y un promedio de diámetro de poro de por lo menos 75 Å.
2. El compuesto catalizador en capas de la reivindicación 1, en el que el material catalítico comprende además un componente de platino, en el intervalo de 10 g/pie³ a 150 g/pie³ (0.35 a 5.30 kg/m³), donde una cantidad de hasta 20 % en peso del componente de platino está incorporada dentro de el por lo menos un tamiz molecular, y en
- 15 donde una cantidad de por lo menos 80 % en peso del componente de platino está sobre el soporte de óxido metálico refractario poroso de elevada área superficial, de la capa que contiene paladio.
3. El compuesto catalizador en capas de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el promedio de diámetro de poro de la alúmina está en el intervalo de 75 Å a 150 Å.
4. El compuesto catalizador en capas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tamiz molecular
- 20 comprende una zeolita que comprende una beta-zeolita, ZSM-5, zeolita-Y o combinaciones de ellas.
5. El compuesto catalizador en capas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además una capa base de recubrimiento localizada sobre el vehículo y debajo de las por lo menos dos capas, donde la capa base de recubrimiento comprende un óxido metálico refractario de elevada área superficial.
6. El catalizador compuesto en capas de la reivindicación 2, en el que el soporte de óxido metálico refractario
- 25 poroso de elevada área superficial comprende alúmina que tiene un área superficial en el intervalo de 80 a 200 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de 0.6 a 1.0 cm³/g, y un promedio de diámetro de poro en el intervalo de 70 Å a 150 Å, y en el que la zeolita comprende una beta zeolita dentro de la cual se incorpora la cantidad de por lo menos 10 % en peso del componente de platino.
7. El catalizador compuesto en capas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene una carga total de
- 30 componente de metal precioso en una cantidad en el intervalo de 15 a 225 g/pie³ (0.53 a 7.95 kg/m³).
8. El catalizador compuesto en capas de la reivindicación 2, en el que la relación en peso de platino a paladio del material catalítico está en el intervalo de 10:1 a 1:10.
9. El catalizador compuesto en capas de cualquiera de las reivindicaciones 1 to 8, en el que la capa que contiene
- 35 paladio está localizada sobre el vehículo y la capa trampa de hidrocarburo está localizada sobre la capa que contiene paladio.
10. El catalizador en capas de la reivindicación 9, que comprende además una capa base de recubrimiento en la que el componente de paladio en el material catalítico está presente en una cantidad de 1.4 g/L (40 g/pie³), donde la capa que contiene paladio comprende 100 % del componente de paladio en el material catalítico y gama alúmina que tiene un volumen de poro total de punto Individual de adsorción de 0.85 cm³/g y un promedio de diámetro BET
- 40 de poro de 100 Å, en el que la capa que contiene paladio comprende además platino, y la capa trampa de hidrocarburo comprende beta-zeolita, gama alúmina, y platino.
11. Un método para tratar una corriente gaseosa de escape de un motor diésel, donde la corriente de escape incluye hidrocarburos, monóxido de carbono, y otros componentes de gases de escape, donde el método comprende la puesta en contacto de la corriente de escape con los compuestos catalizadores de oxidación diésel
- 45 de cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
12. El método de la reivindicación 11, que comprende además el direccionamiento de la corriente de gas de escape diésel a uno o más de un filtro de hollín localizados corriente abajo del compuesto catalizador de oxidación diésel y un artículo catalítico de reducción catalítica selectiva (SCR) localizado corriente abajo o corriente arriba del filtro catalizado de hollín (CSF).

13. Un sistema para el tratamiento de una corriente de escape de motor diésel, que incluye hidrocarburos, monóxido de carbono y otros componentes de gas de escape, donde el sistema de tratamiento de emisión comprende:

una conducción de escape en comunicación fluida con el motor diésel a través de un tubo múltiple de escape;

5 el compuesto catalizador de oxidación diésel de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que el vehículo es un sustrato de flujo transversal o un sustrato de flujo por la pared; y

uno o más de los siguientes en comunicación fluida con el compuesto: un filtro de hollín, un artículo catalítico de reducción catalítica selectiva (SCR) y un artículo catalítico de reducción y almacenamiento de NO_x (NSR).