

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 750**

51 Int. Cl.:

B01J 29/74 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 37/025 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.01.2010 PCT/US2010/021050**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.07.2010 WO10083315**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2010 E 10732093 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2387461**

54 Título: **Catalizador de oxidación diésel con estructura de capas para conversión mejorada de hidrocarburos**

30 Prioridad:

16.01.2009 US 145413 P
13.01.2010 US 686827

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.09.2017

73 Titular/es:

BASF CORPORATION (50.0%)
100 Campus Drive
Florham Park, NJ 07932, US y
BASF SE (50.0%)

72 Inventor/es:

MUELLER-STACH, WOLFGANG, TORSTEN;
NEUBAUER, TORSTEN;
PUNKE, H., ALFRED;
GRUBERT, GERD;
SIANI, ATILIO y
FREITAG, CORRINA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 633 750 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

Catalizador de oxidación diésel con estructura de capas para conversión mejorada de hidrocarburos

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un material compuesto catalizador de oxidación diésel estratificado para el tratamiento de las emisiones de gases de escape de un motor diésel y a un método para tratar una corriente de gases de escape diésel. Más particularmente, la presente invención se refiere a una estructura de catalizador que comprende tres capas distintas; en la que se sitúa una capa que contiene un componente de metal precioso catalíticamente activo, que contiene platino y paladio, entre dos capas de almacenamiento de hidrocarburos que contienen, o más zeolitas.

10 Antecedentes

15 La operación de motores de combustión de mezcla pobre, por ejemplo, motores diésel y motores de gasolina de mezcla pobre, proporcionan al usuario una excelente economía de combustible, y tienen muy bajas emisiones de hidrocarburos en fase gaseosa y monóxido de carbono debido a su operación con altas proporciones de aire/combustible en condiciones de mezcla pobre de combustible. Los motores diésel, en particular, también ofrecen ventajas significativas sobre los motores de gasolina en términos de economía de combustible, durabilidad, y capacidad para generar un alto par a baja velocidad.

20 Sin embargo, desde el punto de vista de las emisiones, los motores diésel presentan problemas más graves que sus homólogos de ignición con bujías. Los problemas de emisiones se refieren a materia formada por partículas (PM), óxidos de nitrógeno (NOx), hidrocarburos no quemados (HC) y monóxido de carbono (CO). NOx es un término que se usa para describir diversas especies químicas de óxidos de nitrógeno, incluyendo monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂), entre otros.

25 Los catalizadores de oxidación que comprenden metales preciosos tales como metales del grupo del platino (PGM) dispersos en un soporte de óxido metálico refractario se conocen por su uso en el tratamiento de los gases de escape de motores diésel con el fin de convertir los contaminantes gaseosos tanto de hidrocarburo como de monóxido de carbono por catálisis de la oxidación de estos contaminantes en dióxido de carbono y agua. Generalmente, tales catalizadores están contenidos en unidades denominadas catalizadores de oxidación diésel (DOC), o de forma más sencilla convertidores catalíticos, que se colocan en la ruta de flujo de los gases de escape de un motor impulsado por diésel para tratar los gases de escape antes de que se emitan a la atmósfera. Por lo general, los catalizadores de oxidación diésel están formados sobre portadores de sustrato cerámico o metálico sobre los que se depositan una o más composiciones de revestimiento de catalizador. Además de las conversiones de HC gaseoso, CO y la fracción SOF de materia formada por partículas, los catalizadores de oxidación que contienen metales del grupo del platino (que están por lo general dispersos en un soporte de óxido metálico refractario) estimulan la oxidación de óxido nítrico (NO) a NO₂.

35 Por ejemplo, el documento de Patente US 5.491.120 desvela catalizadores de oxidación que contienen dióxido de cerio y un segundo óxido metálico en masa que puede ser uno o más de dióxido de titanio, dióxido de circonio, dióxido de cerio-dióxido de circonio, sílice, alúmina-sílice y alfa-alúmina.

40 El documento de Patente US 5.627.124 desvela catalizadores de oxidación que contienen dióxido de cerio y alúmina. Se desvela que cada uno tiene un área superficial de al menos aproximadamente 10 m²/g. Se desvela que la proporción en peso de dióxido de cerio con respecto a alúmina es de 1.5:1 a 1:1.5. Además se desvela que incluye opcionalmente platino. Se desvela que la alúmina es preferentemente alúmina activada.

45 El documento de Patente US 2001/053340 A1 desvela un catalizador de tres capas para la purificación de gases de escape, comprendiendo el catalizador un sustrato, una capa interior que comprende zeolita, una capa intermedia que comprende paladio sobre alúmina y una capa exterior que comprende zeolita. Con el fin de aumentar la actividad catalítica global se desvela además en el mismo que puede estar presente al menos un metal noble entre Pt, Rh y Pd. Por otra parte, el documento de Patente FR 2 799 665 A1 se refiere a un catalizador para la purificación de gases de escape que incluye una capa de óxido inorgánico que contienen metales nobles y de transición.

50 La técnica anterior también muestra el conocimiento del uso de zeolitas, incluyendo zeolitas dopadas con metales, para tratar gases de escape diésel. El documento de Patente US 2008/045405 desvela un catalizador de oxidación diésel para el tratamiento de emisiones de gases de escape, tales como la oxidación de hidrocarburos sin quemar, y monóxido de carbono y la reducción de óxidos de nitrógeno. Más particularmente, el documento de Patente US 2008/045405 se refiere a una composición de revestimiento que comprende dos capas de revestimiento distintas que contienen dos proporciones en peso claramente diferentes de Pt:Pd.

Como se conoce bien en la técnica, los catalizadores que se usan para tratar los gases de escape de los motores de combustión interna son menos eficaces durante los periodos de operación a temperaturas relativamente bajas, tales como el periodo de arranque en frío inicial de la operación del motor, debido a que el escape del motor no está a una temperatura lo suficientemente alta para una conversión catalítica eficaz de los componentes nocivos del escape.

5 Para este fin, se conoce en la técnica la inclusión de un material adsorbente, que puede ser una zeolita, como parte del sistema de tratamiento catalítico con el fin de adsorber contaminantes gaseosos, habitualmente hidrocarburos, y retenerlos durante el periodo de arranque en frío inicial. A medida que la temperatura de los gases de escape aumenta, los hidrocarburos adsorbidos se conducen desde el adsorbente y se someten a tratamiento catalítico a mayor temperatura. A este respecto, véase, por ejemplo, el documento de Patente US 5.125.231 que desvela el uso

10 de zeolitas dopadas con metales del grupo del platino como adsorbentes de hidrocarburos a baja temperatura así como catalizadores de oxidación.

Como se ha discutido anteriormente en el presente documento, los catalizadores de oxidación que comprenden metales del grupo del platino (PGM) dispersos sobre un soporte de óxido metálico refractario se conocen por su uso en el tratamiento de emisiones de gases de escape de motores diésel. El platino (Pt) sigue siendo el metal del grupo

15 del platino más eficaz para oxidar CO y HC en un DOC, después del envejecimiento a alta temperatura en condiciones de mezcla pobre y en presencia del azufre del combustible. No obstante, una de las ventajas principales del uso de catalizadores basados en paladio (Pd) es el menor coste del Pd en comparación con el Pt. Sin embargo, los DOC basados en Pd muestran por lo general mayores temperaturas de inicio de catálisis para la oxidación de CO y HC, especialmente cuando se usan con materiales de almacenamiento de HC, lo que causa potencialmente un retraso en el inicio de catálisis de HC y/o CO. Sin embargo, para maximizar la cantidad de hidrocarburos que se absorben durante la fase de arranque en frío de un motor es deseable aumentar la capacidad de almacenamiento de hidrocarburos. Además, el aumento de la capacidad de almacenamiento de hidrocarburos evita la cobertura de los

20 sitios de absorción de metal precioso aumentando de ese modo la cantidad de sitios catalíticamente activos que están disponibles para la absorción y conversión de CO. Este mecanismo permite una mejora de la conversión de monóxido de carbono además de una mejor conversión de hidrocarburos.

Dado que las normas de emisiones se vuelven más rigurosas, existe el continuo objetivo de desarrollar sistemas de catalizador de oxidación diésel (DOC) que proporcionen una mejora rendimiento, por ejemplo, rendimiento de inicio de catálisis. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un catalizador de oxidación diésel con un diseño en capas con el fin de maximizar la capacidad de almacenamiento de hidrocarburos sin sacrificar la actividad catalítica del catalizador. Existe también el objetivo de utilizar los componentes de los DOC, por ejemplo, las zeolitas y el

30 paladio, de forma tan eficaz como sea posible.

Sumario

Se proporcionan sistemas y componentes de escape y métodos de uso de los mismos que usan material catalítico de oxidación diésel sobre un soporte. El soporte puede ser un diseño de flujo continuo usado para un catalizador de oxidación diésel (DOC) o un diseño del flujo en pared usado para un filtro de hollín catalizado (CSF). La presente invención se refiere a un material compuesto catalizador de oxidación diésel estratificado para el tratamiento de emisiones de gases de escape desde un motor diésel que comprende: un sustrato portador; una capa inferior revestida sobre dicho sustrato portador que comprende al menos una primera zeolita; una capa media revestida sobre dicha capa inferior que comprende al menos un componente de metal precioso sobre un soporte de óxido

35 metálico refractario y que está básicamente exento de un tamiz molecular; y una capa superior revestida sobre dicha capa media que comprende al menos una segunda zeolita, en el que la capa inferior comprende además gamma-alúmina activada y un componente de platino; en el que el óxido metálico refractario de la capa media comprende gamma-alúmina activada, en el que el al menos un componente de metal precioso de la capa media comprende un componente de platino y un componente de paladio, y en el que la capa superior comprende además gamma-alúmina activada y un componente de platino.

40

45

Otro aspecto proporciona un método de tratamiento de una corriente de escape gaseosa de un motor diésel, incluyendo la corriente de escape hidrocarburos, monóxido de carbono, y otros componentes de los gases de escape, comprendiendo el método: poner en contacto la corriente de escape con materiales compuestos catalizadores de oxidación diésel estratificados de acuerdo con las realizaciones de la presente invención. Otros métodos pueden incluir además dirigir la corriente de gases de escape diésel a un filtro de hollín situado corriente abajo del material compuesto catalizador de oxidación diésel y un artículo catalítico de reducción catalítica selectiva (SCR) situado corriente arriba o corriente abajo del filtro de hollín catalizado (CSF).

50

Un aspecto adicional proporciona un sistema para el tratamiento de una corriente de escape de motor diésel que incluye hidrocarburos, monóxido de carbono, y otros componentes de los gases de escape, comprendiendo el sistema de tratamiento de emisiones: un conducto de escape en comunicación fluida con el motor diésel a través de un colector de escape; el material compuesto catalizador de oxidación diésel de acuerdo con las realizaciones de la presente invención en el que el portador es un sustrato de flujo continuo o un sustrato de flujo en pared; y uno o más de los siguientes en comunicación fluida con el material compuesto: un filtro de hollín, un artículo catalítico de reducción catalítica selectiva (SCR) y un artículo catalítico de almacenamiento y reducción de NOx (NSR).

55

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 proporciona un gráfico de datos de conversión de hidrocarburos.

Descripción detallada

5 Se proporcionan específicamente sistemas y componentes de escape diésel donde la zeolita se sitúa en capas a ambos lados de la capa que contiene un componente de metal precioso tal como paladio y platino. Por lo tanto, las capas inferior y superior del catalizador de oxidación diésel de la presente invención comprenden una zeolita que puede actuar como componente de almacenamiento de hidrocarburos (HC), con el fin de almacenar los HC durante el periodo de arranque en frío del ciclo de conducción. Después del calentamiento del catalizador, el componente de almacenamiento de hidrocarburos (HC) liberará los HC almacenados que se convierten posteriormente sobre el catalizador.

10 El catalizador de oxidación diésel de acuerdo con la presente invención comprende al menos tres capas distintas sobre un sustrato portador, en el que la capa inferior y la capa superior comprenden al menos una zeolita y la capa media comprende al menos un componente PGM catalíticamente activo. Las capas inferior y superior tienen una alta capacidad de almacenamiento de hidrocarburos y, debido a la separación de las capas, la capa media tiene una alta eficacia de conversión sin interferencia negativa entre al menos un componente PGM catalíticamente activo y al menos una zeolita. Los catalizadores de oxidación diésel de acuerdo con la presente invención tienen una conversión mejorada de hidrocarburos.

15 El catalizador de oxidación diésel de acuerdo con la presente invención también puede comprender capas adicionales. Estas capas se pueden disponer en cualquier orden y también pueden ser capas intermedias entre cualquiera de las capas o el sustrato portador descritos anteriormente. De acuerdo con la presente invención, las capas adicionales pueden comprender cualquier material adecuado, por ejemplo un material poroso, por ejemplo un óxido metálico básico y un óxido de metal de transición, o un material microporoso.

20 De acuerdo con la presente invención, la capa media del catalizador de oxidación diésel está básicamente exenta de un tamiz molecular.

25 La referencia a un material compuesto catalizador significa un artículo catalítico que incluye un sustrato portador, por ejemplo un sustrato en forma de panal, que tiene una o más capas de revestimiento que contienen un componente catalítico, por ejemplo, un componente metálico del grupo de los metales preciosos que es eficaz para catalizar la oxidación de HC, CO y/o NOx.

30 La referencia a "básicamente nada", "básicamente exento", y "sustancialmente exento" significa que el material indicado no se proporciona de forma intencionada en la capa indicada. Sin embargo, se reconoce que el material puede migrar o difundirse a la capa indicada en cantidades minoritarias que se consideran insustanciales (es decir < 10 % del material, 9 %, 8 %, 7 %, 6 %, 5 %, 4 %, 3 %, 2 %, o incluso un 1 %). Por lo tanto, como se usa en el presente documento, una "capa sustancialmente exenta de un material microporoso" no excluye que el material poroso que pueda estar presente en una capa que es macro o mesoporosa contenga una pequeña cantidad de material microporoso.

35 Los soportes de óxido metálico refractario de alta superficie, también denominados materiales macroporosos en el presente documento, se refieren a partículas de soporte que tienen poros mayores de 2 nm (20 Å) y una distribución de poro amplia. Como se define en el presente documento, tales soportes de óxido metálico excluyen tamices moleculares, específicamente, zeolitas. Los soportes de óxido metálico refractario de alta área superficial, por ejemplo, materiales de soporte de alúmina, también denominados "gamma alúmina" o "alúmina activada", exhiben por lo general un área superficial BET en exceso de 60 metros cuadrados por gramo ("m²/g"), a menudo hasta aproximadamente 200 m²/g o mayor. Tal alúmina activada es habitualmente una mezcla de las fases gamma y delta de la alúmina, pero también puede contener cantidades apreciables de las fases eta, kappa y theta de la alúmina. Se pueden usar óxidos metálicos refractarios distintos de la alúmina activada como soporte para al menos algunos de los componentes catalíticos en un catalizador dado. Por ejemplo, se conocen el dióxido de cerio másico, dióxido de circonio, alfa alúmina y otros materiales para tal uso. Aunque muchos de estos materiales adolecen de la desventaja de tener un área superficial BET considerablemente menor que la alúmina activada, la desventaja tiende a compensarse con una mayor durabilidad del catalizador resultante. "Área superficial BET" tiene su significado habitual de referirse al método de Brunauer, Emmett, Teller para la determinación del área superficial por adsorción de N₂. También se pueden determinar el diámetro de poro y el volumen de poro usando una adsorción de N₂ de tipo BET. De forma deseable, la alúmina activa tiene un área superficial específica de 60 a 350 m²/g, y por lo general de 90 a 250 m²/g. La carga sobre el soporte de óxido refractario es preferentemente de aproximadamente 6,1 aproximadamente 366 g/l (de aproximadamente 0,1 aproximadamente 6 g/in³), más preferentemente de aproximadamente 122 a aproximadamente 305 g/l (de aproximadamente 2 aproximadamente 5 g/in³) y lo más preferentemente de aproximadamente 183 a aproximadamente 244 g/l (de aproximadamente 3 aproximadamente

4 g/in³).

5 Como se usa en el presente documento, los materiales microporosos y los tamices moleculares (usados de forma intercambiable), tales como zeolitas, se refieren a materiales, que pueden estar en forma de partículas para soportar metales catalíticos del grupo de los metales preciosos, teniendo los materiales una distribución de poro básicamente uniforme, siendo el tamaño medio de poro no mayor de 2 nm (20 Å). La referencia a un "soporte que no es zeolita" en una capa de catalizador se refiere a un material que no es un tamiz molecular o una zeolita y que recibe metales preciosos, estabilizantes, promotores, aglutinantes, y similares a través de asociación, dispersión, impregnación, u otros métodos adecuados. Algunos ejemplos de tales soportes incluyen, pero no se limitan, óxidos metálicos refractarios de alta área superficial. Una o más realizaciones de la presente invención incluyen un soporte de óxido metálico refractario de alta área superficial que comprende un compuesto activado seleccionado entre el grupo que consiste en alúmina, dióxido de circonio, sílice, dióxido de titanio, sílice-alúmina, dióxido de circonio-alúmina, dióxido de titanio-alúmina, dióxido de lantano-alúmina, dióxido de lantano-dióxido de circonio-alúmina, dióxido de bario-alúmina, dióxido de bario-dióxido de lantano-alúmina, dióxido de bario-dióxido de lantano-dióxido de neodimio-alúmina, dióxido de circonio-sílice, dióxido de titanio-sílice, y dióxido de circonio-dióxido de titanio.

15 De acuerdo con la presente invención, el catalizador de oxidación para el tratamiento de emisiones de gases de escape desde un motor diésel comprende una capa media que está básicamente exenta de un tamiz molecular. El catalizador de oxidación para el tratamiento de emisiones de gases de escape desde un motor diésel.

20 El catalizador de oxidación diésel de la presente invención comprende un sustrato portador. En principio, se puede usar cualquier sustrato portador adecuado conocido por el experto en la materia en el contexto de la presente invención.

25 De acuerdo con la presente invención, la composición de catalizador de oxidación de la presente invención se dispone sobre un sustrato portador. El sustrato puede ser cualquiera de los materiales usados generalmente para la preparación de catalizadores, y comprenderá preferentemente una estructura cerámica o metálica en forma de panel. Se puede emplear cualquier sustrato adecuado, tal como un sustrato monolítico del tipo que tiene conductos de flujo de gas finos paralelos que se prolongan a través del mismo desde una cara de entrada o de salida del sustrato, de un modo tal que los conductos están abiertos al flujo de fluido a través de los mismos (denominados en el presente documento sustratos de flujo continuo). Los conductos, que son básicamente rutas en línea recta desde la entrada de fluido hasta la salida de fluido, están definidos por paredes sobre las que se reviste el material catalítico como un revestimiento de modo que los gases fluyan a través de los conductos en contacto con el material catalítico. Los conductos de flujo del sustrato monolítico son canales de paredes delgadas, que pueden tener una sección transversal de cualquier forma y tamaño adecuado tal como trapezoidal, rectangular, cuadrada, sinusoidal, hexagonal, ovalada, circular, etc.

35 Para un filtro de hollín catalizado, el sustrato puede ser un filtro de flujo en pared en forma de panel, un filtro de fibra enrollada o empaquetada, espuma de celda abierta, filtro de metal sinterizado, etc., siendo preferentes los filtros de flujo en pared. Los sustratos de flujo en pared útiles para soportar las composiciones de CSF tienen una pluralidad de conductos de flujo de gas finos básicamente paralelos que se prolongan a lo largo del eje longitudinal del sustrato. Por lo general, cada conducto está bloqueado en un extremo del cuerpo del sustrato, con conductos alternativos bloqueados en las caras extremas opuestas.

40 Los sustratos de flujo en pared preferentes para su uso en el sistema de la invención incluyen monolitos en forma de panel de pared porosa delgada a través de los cuales pasa la corriente de fluido sin causar un aumento demasiado grande en la contrapresión o presión a través del artículo. Normalmente, la presencia de un artículo de flujo en pared limpio creará una contrapresión de 2,5 mbar a 690 mbar (una columna de agua de 1 pulgada a 10 psig). Los sustratos de flujo en pared cerámicos que se usan en el sistema se forman preferentemente a partir de un material que tiene una porosidad de al menos un 40 % (por ejemplo, de un 40 a un 70 %) que tiene un tamaño medio de poro de al menos 5 micrómetros (por ejemplo, de 5 a 30 micrómetros). Más preferentemente, los sustratos tienen una porosidad de al menos un 50 % y tienen un tamaño medio de poro de al menos 10 micrómetros.

45 Tales portadores monolíticos pueden contener hasta aproximadamente 140 (aproximadamente 900) o más conductos (o "celdas") de flujo por cm (pulgada) cuadrado de sección transversal, aunque se pueden usar con cantidades mucho menores. Por ejemplo, el portador puede tener de aproximadamente 7,75 a 93 (de aproximadamente 50 a 600), más habitualmente de aproximadamente 31 a 62 (de aproximadamente 200 a 400), celdas por cm cuadrado [pulgada ("cpsi")]. Las celdas pueden tener secciones transversales que son rectangulares, cuadradas, circulares, ovaladas, triangulares, hexagonales, o ser de otras formas poligonales. Los sustratos de flujo continuo tienen por lo general un espesor de pared entre 0,005 y 0,254 cm (entre 0,002 y 0,1 pulgadas). Los sustratos de flujo continuo preferentes tienen un espesor de pared entre 0,005 y 0,038 cm (entre 0,002 y 0,015 pulgadas).

Un sustrato cerámico adecuado se puede preparar a partir de cualquier material refractario adecuado, por ejemplo, cordierita, cordierita-alúmina, nitruro de silicio, carburo de silicio, mullita de dióxido de circonio, espodumena, alúmina-sílice magnesia, silicato de circonio, silimanita, silicatos de magnesio, circón, petalita, alúmina, aluminosilicatos y similares.

5 Los sustratos portadores útiles para el catalizador de la presente invención también pueden ser de naturaleza metálica y estar compuestos por uno o más metales o aleaciones de metales. Los sustratos metálicos se pueden emplear en diversas formas tales como lámina corrugada o forma monolítica. Los soportes metálicos preferentes incluyen los metales y las aleaciones de metales resistentes al calor tales como titanio y acero inoxidable así como otras aleaciones en las que el hierro es un componente sustancial o mayoritario. Tales aleaciones pueden contener uno o más de níquel, cromo y/o aluminio, y la cantidad total de estos metales puede comprender de forma ventajosa al menos un 15 % en peso de la aleación, por ejemplo de un 10 a un 25 % en peso de cromo, de un 3 a un 8 % en peso de aluminio y hasta un 20 % en peso de níquel. Las aleaciones también pueden contener pequeñas cantidades o trazas de uno o más metales distintos tales como manganeso, cobre, vanadio, titanio y similares. La superficie o los sustratos metálicos pueden estar oxidados a altas temperaturas, por ejemplo, 1000 °C y superior, para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones mediante la formación de una capa de óxido sobre las superficies de los sustratos. Tal oxidación inducida a alta temperatura puede mejorar la adherencia del soporte de óxido metálico refractario y estimular catalíticamente los componentes metálicos en el sustrato.

La capa media del catalizador de oxidación diésel de la presente invención comprende al menos platino y paladio como componente catalíticamente activo. Además, se puede usar cualquier componente catalíticamente activo adecuado, preferentemente al menos un metal de los metales del grupo del platino, por ejemplo al menos un metal seleccionado entre Rh, Au, y/o Ir.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención el catalizador de oxidación diésel para el tratamiento de emisiones de gases de escape de un motor diésel que se ha desvelado anteriormente comprende al menos platino y paladio como el componente catalíticamente activo.

25 La presente invención se refiere al catalizador de oxidación diésel para el tratamiento de emisiones de gases de escape de un motor diésel que se ha desvelado anteriormente, en el que el componente catalíticamente activo contiene Pt y Pd.

Las cantidades adecuadas de Pt y Pd varían de 0,035 a 10,6 g/l (1 a 300 g/ft³). Son preferentes valores entre aproximadamente 0,35 y aproximadamente 7,8 g/l (aproximadamente 10 y aproximadamente 220 g/ft³). La proporción entre Pt y Pd basada en peso, varía preferentemente entre aproximadamente 10/1 y aproximadamente 1/10. Los valores preferentes son entre aproximadamente 4/1 y aproximadamente 1/2.

De acuerdo con la presente invención, la capa media comprende además un material de soporte de óxido metálico refractario. De acuerdo con la presente invención, en particular es posible que la capa media comprenda el componente catalíticamente activo disperso en el material de soporte de óxido metálico refractario.

35 De ese modo, la presente invención se refiere al catalizador de oxidación diésel para el tratamiento de las emisiones de gases de escape de un motor diésel que se ha desvelado anteriormente, en el que la capa media comprende un material de soporte de óxido metálico refractario.

El material de soporte de óxido metálico refractario de la capa media comprende gamma-alúmina activada.

40 Preferentemente, el material de soporte de óxido metálico refractario es un material con una porosidad entre 0,2 y 1,2 ml/g, preferentemente entre aproximadamente 0,6 y aproximadamente 1,0 ml/g. El material de soporte poroso tiene preferentemente un área superficial BET entre 30 y 300 m²/g, más preferentemente entre aproximadamente 60 y aproximadamente 200 m²/g y el diámetro medio de poro está en el intervalo de 7 nm a 15 nm (70 Å a 150 Å).

Por lo tanto, la presente invención se refiere al catalizador de oxidación diésel para el tratamiento de emisiones de gases de escape de un motor diésel que se ha desvelado anteriormente, en el que la capa media comprende un material de soporte de óxido metálico refractario que comprende gamma-alúmina activada.

La capa media del catalizador de oxidación diésel de la presente invención puede comprender además componentes adicionales, por ejemplo componentes catalíticamente activos o promotores adicionales. Los expertos en la materia conocen los promotores adecuados. Los promotores preferentes son, por ejemplo, óxido alcalinos tales como BaO, MgO, La₂O₃ o las mezclas de los mismos. Sin embargo, la capa media está sustancialmente exenta de metales básicos en cantidades adecuadas para el almacenamiento de NO_x (óxidos de nitrógeno); tales metales básicos pueden incluir, pero no se limitan a, Ba, Mg, K, y La, y similares.

De acuerdo con una realización adicional, la presente invención se refiere de ese modo al catalizador de oxidación diésel para el tratamiento de emisiones de gases de escape de un motor diésel que se ha desvelado anteriormente, en el que la capa media comprende además un óxido alcalino en una cantidad no adecuada para almacenamiento de NOx.

- 5 La capa inferior y la capa superior del catalizador de oxidación diésel de la presente invención comprenden al menos una zeolita. De acuerdo con la presente invención, la zeolita es adecuada para absorber hidrocarburos, es decir, puede actuar como componente de almacenamiento de hidrocarburos (HC) para la adsorción de hidrocarburos (HC).

10 En principio, se puede usar cualquier zeolita para los catalizadores de oxidación diésel de la presente invención. En particular, la zeolita tiene un tamaño de poro entre 0,3 y 1,0 nm, preferentemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 0,8 nm.

De acuerdo con una realización adicional, la presente invención se refiere por lo tanto al catalizador de oxidación diésel para el tratamiento de emisiones de gases de escape de un motor diésel que se ha desvelado anteriormente, en el que la zeolita de la capa inferior o la zeolita de la capa superior o la zeolita de la capa inferior y la capa superior tiene un tamaño de poro de 0,3 a 1,0 nm.

15 Por lo general, se puede usar cualquier zeolita o material de tipo zeolita conocidos. La zeolita puede ser una zeolita natural o sintética tal como faujasita, chabazita, clinoptilolita, mordenita, silicalita, zeolita X, zeolita Y, zeolita Y ultraestable, zeolita ZSM-5, zeolita ZSM-12, zeolita SSZ-3, zeolita SAPO5, ofretita, o una beta zeolita. Los materiales adsorbentes de zeolita preferentes tienen una elevada proporción de sílice con respecto a alúmina. Las zeolitas pueden tener una proporción molar sílice/alúmina de al menos aproximadamente 25/1, preferentemente al menos
20 aproximadamente 50/1, con intervalos útiles de aproximadamente 25/1 a 1000/1, de 50/1 a 500/1 así como de aproximadamente 25/1 a 300/1, de aproximadamente 100/1 a 250/1, o alternativamente también se muestra a modo de ejemplo de aproximadamente 35/1 a 180/1. Las zeolitas preferentes incluyen ZSM, Y y beta zeolitas. Un adsorbente particularmente preferente puede comprender una beta zeolita del tipo desvelado en el documento de Patente US 6.171.556. La carga de zeolita no debería ser menor de 6,1 g/l (0,1 g/in³) con el fin de garantizar
25 suficiente capacidad de almacenamiento de HC y prevenir la liberación prematura de las parafinas almacenadas durante la rampa de temperatura que sigue al almacenamiento a baja temperatura. Preferentemente, el contenido de zeolita está en el intervalo de aproximadamente 24,4 a aproximadamente 42,7 g/l (aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,7 g/in³). Una liberación prematura de compuestos aromáticos y parafinas desde la zeolita puede causar un retraso en el inicio de catálisis de CO y HC.

30 En una realización, las una o más zeolitas se pueden estabilizar mediante intercambio iónico con un metal de tierra rara. En otra realización, la capa o capas de revestimiento de la presente invención pueden incluir uno o más óxidos de tierra rara (por ejemplo, dióxido de cerio) para estimular la oxidación de los HC pesados.

35 La presente invención se refiere por lo tanto al catalizador de oxidación diésel para el tratamiento de emisiones de gases de escape de un motor diésel que se ha desvelado anteriormente, en el que la capa inferior y la capa superior comprenden cada una una zeolita.

La capa inferior y la capa superior del catalizador de oxidación diésel de la presente invención pueden comprender además componentes adicionales. De acuerdo con la presente invención, la capa inferior y la capa superior del catalizador de oxidación diésel comprenden además gamma-alúmina activada y un componente de platino. Los materiales adecuados se han desvelado anteriormente.

40 De ese modo, la presente invención se refiere al catalizador de oxidación diésel para el tratamiento de emisiones de gases de escape de un motor diésel que se ha desvelado anteriormente, en el que la capa inferior y la capa superior comprenden además gamma-alúmina activada y un componente de platino.

45 Por lo general, la capa inferior o la capa superior o la capa inferior y la capa superior del catalizador de oxidación diésel comprenden un componente PGM catalíticamente activo solo en una cantidad que es menor que la cantidad en la que está comprendido el componente PGM catalíticamente activo en la capa media.

50 La capa superior y la capa inferior contienen platino como componente PGM catalíticamente activo, y opcionalmente Pd. Los intervalos adecuados para el Pt están entre 0,035 y 1,8 g/l (1 a 50 g/ft³), los valores preferentes son entre aproximadamente 0,07 y aproximadamente 0,5 g/l (aproximadamente 2 y aproximadamente 15 g/ft³). En el caso en que esté presente Pd, los intervalos adecuados son entre 0,035 y 1,1 g/l (1 y 30 g/ft³), preferentemente entre aproximadamente 0,07 y aproximadamente 0,5 g/l (aproximadamente 2 y aproximadamente 15 g/ft³).

De acuerdo con una realización adicional, la presente invención se refiere al catalizador de oxidación diésel para el tratamiento de emisiones de gases de escape de un motor diésel que se ha desvelado anteriormente, en el que la capa inferior o la capa superior o la capa inferior y la capa superior comprenden además al menos Pt como

componente PGM catalíticamente activo.

Los catalizadores de oxidación diésel de la presente invención se pueden preparar mediante cualquier método adecuado.

5 La composición de cada capa del catalizador de oxidación de la presente invención se puede aplicar a las superficies de los sustratos mediante cualquier medio conocido en la técnica. Por ejemplo, la composición de catalizador se puede aplicar mediante revestimiento por pulverización, revestimiento en polvo, aplicación con brocha o inmersión de una superficie en la composición de catalizador.

10 En particular, las capas individuales se pueden aplicar mediante cualquier método adecuado y después de que se haya aplicado una capa, se aplica preferentemente una etapa de secado o una etapa de secado y calcinación antes de que se aplique la siguiente capa.

15 De acuerdo con la presente invención, cada capa se puede aplicar sobre el sustrato o una capa inferior completamente o en forma de una zona que cubra el sustrato o la capa inferior en una cantidad de aproximadamente un 10 a un 100 % de la longitud del sustrato o la capa inferior. La parte no cubierta remanente del sustrato o la capa se pueden cubrir con otra capa como se ha desvelado anteriormente. Para los usos como catalizador de oxidación diésel, tal zona cubre preferentemente de un 50 a un 100 % de la longitud del sustrato o la capa inferior, más preferentemente de un 90 a un 100 %, por ejemplo un 100 %.

20 La presente invención también se refiere a un método para tratar emisiones de corriente de gases de escape de motor diésel que contienen hidrocarburos (HC) quemados y monóxido de carbono (CO). Una corriente de gases de escape de un motor diésel se puede tratar en un dispositivo de tratamiento de emisiones que contiene el catalizador de oxidación diésel de la presente invención. De acuerdo con la presente invención, la corriente de gases de escape entra en contacto en primer lugar con la capa superior y posteriormente entra en contacto con las capas media e inferior.

25 Durante la operación, las emisiones de gases de escape de un motor de combustión de mezcla pobre que comprenden hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre se encuentran inicialmente con la capa superior, y después de esto se encuentran con las capas media e inferior.

Durante la operación, los gases de escape fluyen a través del catalizador de oxidación diésel desde el borde corriente arriba hacia el borde corriente abajo. Los componentes catalíticamente activos contenidos en las capas oxidan los contaminantes de HC y CO contenidos en los gases de escape.

30 Las realizaciones adecuadas del catalizador de oxidación diésel para el método de la presente invención se han desvelado anteriormente.

De acuerdo con la presente invención, el método para tratar una corriente de gases de escape diésel que se ha desvelado anteriormente comprende una capa media del catalizador de oxidación diésel que está sustancialmente exenta de un tamiz molecular.

35 El catalizador de oxidación diésel (DOC) de la presente invención se puede usar en un sistema de tratamiento de emisiones integrado que comprende uno o más componentes adicionales para el tratamiento de las emisiones de gases de escape diésel. Por ejemplo, el sistema de tratamiento de emisiones puede comprender además un componente de filtro de hollín y/o un componente de reducción catalítica selectiva (SCR). El catalizador de oxidación diésel se puede situar corriente arriba o corriente abajo del filtro de hollín y/o el componente de reducción catalítica selectiva.

40 Además de tratar las emisiones de gases de escape mediante el uso de un catalizador de oxidación, la presente invención puede emplear un filtro de hollín para la retirada del material formado por partículas. El filtro de hollín se puede situar corriente arriba o corriente abajo del DOC, pero se sitúa preferentemente corriente abajo del catalizador de oxidación diésel. En una realización preferente, el filtro de hollín es un filtro de hollín catalizado (CSF). Se puede usar cualquier CSF adecuado de acuerdo con la presente invención. Preferentemente, el CSF de la presente invención comprende un sustrato revestido con una capa de revestimiento que contiene uno o más catalizadores para retirar por combustión el hollín atrapado y/u oxidar las emisiones de corriente de gases de escape. En general, el catalizador de combustión de hollín puede ser cualquier catalizador conocido para la combustión de hollín. Por ejemplo, el CSF puede estar revestido con uno o más óxidos refractarios de alta área superficial (por ejemplo, alúmina, sílice, sílice alúmina, dióxido de circonio, y dióxido de circonio alúmina) y/o un catalizador de oxidación (por ejemplo, dióxido de cerio-dióxido de circonio) para la combustión de los hidrocarburos no quemados y hasta cierto punto de la materia formada por partículas. Sin embargo, el catalizador de combustión de hollín es preferentemente un catalizador de oxidación que comprende uno o más catalizadores de metales preciosos (PM) (platino, paladio, y/o rodio).

50

En general, se puede usar cualquier sustrato de filtro de la técnica, incluyendo, por ejemplo, un filtro de flujo en pared en forma de panel, un filtro de fibra enrollada o empaquetada, espuma de celda abierta, un filtro de metal sinterizado, etc., siendo preferentes los filtros de flujo en pared. Los sustratos de flujo en pared útiles para soportar las composiciones de CSF tienen una pluralidad de conductos de flujo de gas finos básicamente paralelos que se prolongan a lo largo del eje longitudinal del sustrato. Por lo general, cada conducto está bloqueado en un extremo del cuerpo del sustrato, con conductos alternativos bloqueados en las caras extremas opuestas. Tales portadores monolíticos pueden contener hasta aproximadamente 140 (aproximadamente 900) o más conductos (o "celdas") de flujo por cm (pulgada) cuadrado de sección transversal, aunque se pueden usar cantidades muy inferiores. Por ejemplo, el portador puede tener de aproximadamente 7,75 a 93 (aproximadamente 50 a 600), más habitualmente de aproximadamente 31 a 62 (aproximadamente 200 a 400), celdas por cm cuadrado [pulgada ("cpsi")]. Las celdas pueden tener secciones transversales que son rectangulares, cuadradas, circulares, ovaladas, triangulares, hexagonales, o son de otras formas poligonales. Los sustratos de flujo en pared tienen por lo general un espesor entre 0,005 y 0,254 cm (entre 0,002 y 0,1 pulgadas). Los sustratos de flujo en pared preferentes tienen un espesor de pared entre 0,005 y 0,038 cm (entre 0,002 y 0,015 pulgadas).

Los sustratos de filtro de flujo en pared preferentes están compuestos por materiales de tipo cerámico tales como cordierita, alfa-alúmina, carburo de silicio, nitruro de silicio, dióxido de circonio, mullita, espodumena, alúmina-sílice-magnesia o silicato de circonio, o de metal refractario poroso. Los sustratos de flujo en pared también pueden estar formados por materiales compuestos de fibra cerámica. Los sustratos de flujo en pared preferentes están formados por cordierita, carburo de silicio y titanato de aluminio. Tales materiales son capaces de resistir el entorno, particularmente altas temperaturas, encontrado en el tratamiento de las corrientes de escape.

Los sustratos de flujo en pared preferentes para su uso en el sistema de la invención incluyen paneles (monolitos) de pared porosa a través de los cuales pasa la corriente de fluido sin causar un aumento demasiado grande en la contrapresión o presión a través del artículo. Normalmente, la presencia de un artículo de flujo en pared limpio creará una contrapresión de 2,5 mbar a 690 mbar (una columna de agua de 1 pulgada a 10 psig). Los sustratos de flujo en pared cerámicos que se usan en el sistema están formados preferentemente por un material que tiene una porosidad de al menos un 40 % (por ejemplo, de un 40 a un 70 %) que tiene un tamaño medio de poro de al menos 5 micrómetros (por ejemplo, de 5 a 30 micrómetros). Más preferentemente, las sustancias tienen una porosidad de al menos un 50 % y tienen un tamaño medio de poro de al menos 10 μm . Cuando se revisten sustratos con estas porosidades y estos tamaños medios de poro con las técnicas que se describen posteriormente, se pueden cargar los niveles adecuados de las composiciones de catalizador CSF sobre los sustratos para conseguir una excelente eficacia de conversión de NOx y retirada por combustión de hollín. Estos sustratos aún son capaces de conservar las características de flujo de escape adecuadas, es decir, contrapresiones aceptables, a pesar de la carga de catalizador CSF. Los sustratos de flujo en pared adecuados se desvelan, por ejemplo, en el documento de Patente 4.329.162.

El filtro de flujo en pared poroso que se usa de acuerdo con la presente invención está opcionalmente catalizado dado que la pared de dicho elemento tiene sobre la misma o contenidos en la misma uno o más materiales catalíticos, tales como composiciones de catalizador CSF como se han descrito anteriormente en el presente documento. Los materiales catalíticos que pueden estar presentes solo en el lado de entrada de la pared del elemento, solo en el lado de salida, en los lados tanto de entrada como de salida, o dentro de la propia pared pueden consistir en su totalidad, o en parte, en el material catalítico. En otra realización, la presente invención puede incluir el uso de una o más capas de revestimiento de materiales catalíticos y las combinaciones de una o más capas de materiales catalíticos en las paredes de entrada y/o salida del elemento.

El sistema de tratamiento de gases de escape de la presente invención puede comprender además un componente de reducción catalítica selectiva (SCR). El componente SCR se debería situar corriente abajo del DOC y se puede situar corriente arriba o corriente abajo del filtro de hollín. Un componente de catalizador SCR para su uso en el sistema de tratamiento de emisiones es capaz de catalizar de forma eficaz la reducción del componente NOx a temperaturas inferiores a 600 °C, de un modo tal que se puedan tratar los niveles de NOx adecuados incluso en condiciones de baja carga que están asociadas por lo general temperaturas de escape inferiores. Preferentemente, el artículo de catalizador es capaz de convertir al menos un 50 % del componente NOx en N₂, dependiendo de la cantidad de reductor añadido al sistema. 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 un modo tal que no se emite NH₃ a la atmósfera. Las composiciones de catalizador SCR útiles que se usan en el sistema de tratamiento de emisiones también deberían tener resistencia térmica a temperaturas mayores de 650 °C. Tales altas temperaturas se pueden encontrar durante la regeneración del filtro de hollín catalizado corriente arriba.

Se describen composiciones de catalizador SCR adecuadas, por ejemplo, en los documentos de Patente US 4.961.917 y US 5.516.497. Las composiciones adecuadas incluyen uno o ambos de un promotor de hierro y un promotor del cobre presentes en una zeolita en una cantidad de aproximadamente un 0,1 a un 30 por ciento en peso, preferentemente de aproximadamente un 1 a un 5 por ciento en peso, del peso total de promotor más zeolita. Además de su capacidad de catalizar la reducción de NOx con NH₃ en N₂, las composiciones desveladas también pueden estimular la oxidación del exceso de NH₃ con O₂, especialmente para las composiciones que tienen mayores

concentraciones de promotor.

5 En la realización 1, se proporciona un catalizador de oxidación diésel para el tratamiento de emisiones de gases de escape de un motor diésel que comprende: (a) un sustrato portador; (b) una capa inferior revestida sobre dicho sustrato portador de comprende al menos una primera zeolita; (c) una capa media revestida sobre dicha capa inferior que comprende al menos un componente de metal precioso sobre un soporte de óxido metálico refractario y que está sustancialmente libre de un tamiz molecular; y (d) una capa superior revestida sobre dicha capa media que comprende al menos una segunda zeolita, en el que la capa inferior comprende además gamma-alúmina activada y un componente de platino; en el que el óxido de metal refractario de la capa media comprende gamma-alúmina activada, en el que el al menos un componente de metal precioso de la capa media comprende un componente de platino y un componente de paladio, y en el que la capa superior comprende además gamma-alúmina activada y un componente de platino.

10 2. El catalizador de oxidación diésel de las realizaciones 1, en el que la capa media comprende además un óxido alcalino.

15 3. El catalizador de oxidación diésel de la realización 1 o 2, en el que la zeolita de la capa inferior o la zeolita de la capa superior o la zeolita de la capa inferior y la capa superior tiene un tamaño de poro de 0,3 a 1,0 nm.

4. Método para tratar una corriente de gases de escape diésel, comprendiendo el método las etapas de: i) proporcionar un catalizador de oxidación diésel de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 3; y (ii) poner en contacto dicha corriente de gases de escape diésel con dicho catalizador de oxidación diésel para el tratamiento de las emisiones de gases de escape.

20 Se pueden usar otros diseños específicos solos o en combinación con los materiales compuestos catalizadores de oxidación diésel estratificados de acuerdo con la presente invención como sigue a continuación:

la primera zeolita, la segunda zeolita, o ambas tienen cada una independientemente un tamaño de poro de 0,3 a 1,0 nm;

la capa inferior y la capa superior están ambas sustancialmente exentas de paladio;

25 la gamma alúmina activada de la capa media 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 diámetro medio de poro en el intervalo de 7 nm a 15 nm (70 Å a 150 Å), y en la que la primera zeolita y la segunda zeolita comprenden ambas una beta zeolita;

una carga de componente de metal precioso total en una cantidad en el intervalo de 0,53 a 7,95 kg/m³ (15 a 225 g/ft³).

30 La presente invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

1. Preparación del catalizador

35 Para la primera capa (inferior) se preparó una suspensión de revestimiento que contenía 61 g/l (1 g/in³) de una gamma alúmina, 30,5 g/l (0,5 g/in³) de zeolita H-beta, y una solución precursora de platino preferentemente con platino en forma de un complejo de Pt estabilizado con amina para dar un contenido de 0,18 g/l (5 g/ft³) de platino. La suspensión se molió hasta un tamaño de partícula d₉₀ de 15 µm y posteriormente se revistió sobre un monolito, se secó a 110 °C en aire y se calcinó a 450 °C en aire.

40 Para la segunda capa (media) se preparó una suspensión de revestimiento que contenía 91,5 g/l (1,5 g/in³) de una gamma alúmina de alta porosidad, nitrato de paladio, y platino en forma de un complejo de Pt estabilizado con amina añadido para dar un contenido seco de Pt y Pd con una proporción en peso de 1,75:1 [2,5 g/l de Pt y 1,4 g/l de Pd (70 g/ft³ de Pt y 40 g/ft³ de Pd)]. Después de moler la suspensión, a continuación se revistió posteriormente sobre la primera capa, se secó a 110 °C en aire y se calcinó a 450 °C en aire.

45 Para la tercera capa (superior) se preparó una suspensión de revestimiento usando el mismo procedimiento que se siguió para la primera capa con cantidades disminuidas de alúmina de 21 g/l (0,35 g/in³), una carga de zeolita H-beta de 30,5 g/l (0,5 g/in³) y Pt para dar 0,18 g/l (5 g/ft³). Esta suspensión se revistió sobre la segunda capa, se secó a 110 °C en aire y se calcinó a 450 °C en aire.

2. Comparación de las tecnologías de catalizadores del estado de la técnica con la tecnología de la invención

Muestras de ensayo:

2.1 Muestra 1 COMPARATIVA: se sometió a ensayo un catalizador de tres capas que comprendía:

- capa 1: 61 g/l (1,0 g/in³) de alúmina,
- capa 2: 91,5 g/l (1,5 g/in³) de alúmina y 4 g/l (112 g/ft³) de Pt/Pd 1,8/1,
- 5 - capa 3: 12,2 g/l (0,2 g/in³) de alúmina, 30,5 g/l (0,5 g/in³) de zeolita H-beta, 0,28 g/l (8 g/ft³) de Pt. La alúmina tenía un volumen de poro total de adsorción de punto individual en el intervalo de aproximadamente 0,85 cm³/g y un diámetro medio de poro BET de aproximadamente 100 Å.

2.2 Muestra 2 COMPARATIVA: se sometió a ensayo un catalizador de dos capas que comprendía:

- capa 1: 61 g/l (1,0 g/in³) de alúmina, 30,5 g/l (0,5 g/in³) de zeolita H-beta
- 10 - capa 2: 30,5 g/l (0,5 g/in³) de zeolita H-beta, 79,3 g/l (1,3 g/in³) de alúmina, 4,2 g/l (120 g/ft³) de Pt/Pd 2/1.

2.3 Muestra 3: se sometió a ensayo un catalizador de tres capas que comprendía:

- capa 1: 61 g/l (1,0 g/in³) de alúmina, 30,5 g/l (0,5 g/in³) de zeolita H-beta, 0,18 g/l (5 g/ft³) de Pt,
- capa 2: 91,5 g/l (1,5 g/in³) de alúmina y 3,9 g/l (110 g/ft³) de Pt/Pd 1,75/1. La alúmina tenía un volumen de poro total de adsorción de punto individual en el intervalo de aproximadamente 0,85 cm³/g y un diámetro medio de poro BET de aproximadamente 100 Å,
- 15 - capa 3: 21,4 g/l (0,35 g/in³) de alúmina, 30,5 g/l (0,5 g/in³) de zeolita H-beta, 0,18 g/l (5 g/ft³) de Pt.

Procedimiento de ensayo:

20 Todas las muestras se dejaron envejecer en un motor diésel de carga pesada de 4 cilindros con un desplazamiento de motor de 2,7 l durante 25 horas a una temperatura constante de 650 °C. A continuación se evaluaron los catalizadores para su actividad de inicio de catálisis en un motor diésel de 4 cilindros de 2,0 l. Para este ensayo de inicio de catálisis se calentó cada catalizador durante 6 minutos a 350 °C para limpiar la superficie del catalizador de HC. A continuación, el catalizador se acondicionó previamente a baja temperatura (130 °C) para exponer el catalizador a 6 g de HC total antes de aumentar la temperatura de 130 °C a 380 °C en 20 minutos. La conversión se calculó como el porcentaje entre la concentración de hidrocarburos convertidos y la concentración de entrada en el DOC.

25 Los resultados se muestran en la Tabla 1 (Figura 1) para la conversión de hidrocarburos (en %, eje y) en función de la temperatura de entrada (en °C, eje x).

Tabla 1:

	HC, T₇₀ °C	CO, T₅₀ °C
Muestra 1 COMPARATIVA	Véase la Figura 1	Véase la Figura 1
Muestra 2 COMPARATIVA	Véase la Figura 1	Véase la Figura 1
Muestra 3	Véase la Figura 1	Véase la Figura 1

30 Los resultados de la Tabla 1 (Figura 1) demuestran claramente que la muestra 3 exhibe una actividad mejorada de almacenamiento de hidrocarburos así como una actividad de conversión muy buena en comparación con las otras dos muestras.

35 La referencia en la presente memoria descriptiva a "una realización", "ciertas realizaciones", "una o más realizaciones" o "una realización" significa que un rasgo, estructura, material, o característica particular que se describe con respecto a la realización se incluye en al menos una realización de la invención. De ese modo, la aparición de frases tales como "en una o más realizaciones", "en ciertas realizaciones", "en una realización" o "en

una realización" en diversos lugares de la presente memoria descriptiva no se refiere necesariamente a la misma realización de la invención. Además, los rasgos, estructuras, materiales, o características particulares se pueden combinar de cualquier forma adecuada en una o más realizaciones.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto catalizador de oxidación diésel estratificado para el tratamiento de emisiones de gases de escape de un motor diésel que comprende:
- (a) un sustrato portador;
- 5 (b) una capa inferior revestida sobre dicho sustrato portador que comprende al menos una primera zeolita;
- (c) una capa media revestida sobre dicha capa inferior que comprende al menos un componente de metal precioso sobre un soporte de óxido metálico refractario y que está sustancialmente exenta de un tamiz molecular; y
 - (d) una capa superior revestida sobre dicha capa media que comprende al menos una segunda zeolita,
- 10 en el que la capa inferior comprende además gamma-alúmina activada y un componente de platino;
en el que el óxido metálico refractario de la capa media comprende gamma-alúmina activada,
en el que el al menos un componente de metal precioso de la capa media comprende un componente de platino y un
componente de paladio, y
en el que la capa superior comprende además gamma-alúmina activada y un componente de platino.
- 15 2. El material compuesto catalizador de oxidación diésel estratificado de la reivindicación 1, en el que la primera zeolita, la segunda zeolita, o ambas tienen cada una independientemente un tamaño de poro de 0,3 a 1,0 nm.
3. El material compuesto catalizador de oxidación diésel estratificado de la reivindicación 1, en el que la capa inferior y la capa superior están ambas sustancialmente exentas de paladio.
- 20 4. El material compuesto catalizador de oxidación diésel estratificado de la reivindicación 1, en el que la gamma alúmina activada de la capa media 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 diámetro medio de poro en el intervalo de 70 Å a 150 Å, y en el que la primera zeolita y la segunda zeolita comprenden ambas una beta zeolita.
5. El material compuesto catalizador de oxidación diésel estratificado de la reivindicación 1 que tiene una carga total de componente de metal precioso en una cantidad en el intervalo de 0,53 a 7,95 kg/m³ (15 a 225 g/ft³).
- 25 6. Método para tratar una corriente de escape gaseosa de un motor diésel, incluyendo la corriente de escape hidrocarburos, monóxido de carbono, y otros componentes de gases de escape, comprendiendo el método: poner en contacto la corriente de escape con los materiales compuestos catalizadores de oxidación diésel estratificados de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 30 7. Sistema para el tratamiento de una corriente de escape de motor diésel que incluye hidrocarburos, monóxido de carbono, y otros componentes de gases de escape, comprendiendo el sistema de tratamiento de emisiones:
- un conducto de escape en comunicación fluida con el motor diésel a través de un colector de escape;
 - el material compuesto catalizador de oxidación diésel de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el portador es un sustrato de flujo continuo o un sustrato de flujo en pared; y
- 35 uno o más de los siguientes en comunicación fluida con el material compuesto: un filtro de hollín, un artículo catalítico de reducción catalítica selectiva (SCR) y un artículo catalítico de almacenamiento y reducción de NOx (NSR).

FIGURA 1

