

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 537**

51 Int. Cl.:

B01D 53/94 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
F01N 3/035 (2006.01)
F02M 35/024 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)
F01N 13/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2009 PCT/US2009/069131**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2010 WO10075345**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2009 E 09835738 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2382031**

54 Título: **Sistemas de tratamiento de emisiones y métodos con filtro SCR catalizado y catalizador SCR corriente abajo**

30 Prioridad:

21.12.2009 US 643621
22.04.2009 US 171567 P
24.12.2008 US 140731 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BOORSE, R., SAMUEL;
VOSS, E., KENNETH y
DIETERLE, MARTIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 637 537 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

Sistemas de tratamiento de emisiones y métodos con filtro SCR catalizado y catalizador SCR corriente abajo

La presente invención se refiere a sistemas y a métodos de tratamiento de emisiones gaseosas. En una realización específica, el sistema incluye un filtro de partículas recubierto con al menos un primer catalizador eficaz para potenciar la reducción catalítica selectiva ("SCR") del NO_x mediante un agente reductor y un sustrato recubierto con al menos un segundo catalizador SCR.

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

Se sabe que los catalizadores de oxidación que contienen metales del grupo del platino, metales básicos y combinaciones de los mismos facilitan el tratamiento de los gases de los motores diesel potenciando la conversión de los contaminantes gaseosos tanto de HC como de CO y de alguna proporción de las partículas a través de la oxidación de estos contaminantes en dióxido de carbono y agua. En general, dichos catalizadores se han contenido en unidades denominadas catalizadores de oxidación diesel ("DOC"), que se encuentran en el tubo de escape de los motores diesel para tratar los gases antes de que salgan a la atmósfera. Además de las conversiones de los gases de HC, CO y partículas, los catalizadores de oxidación que contienen metales del grupo del platino (que normalmente están dispersados sobre un soporte de óxido refractario) potencian la oxidación del óxido nítrico (NO) en NO₂.

Las emisiones totales de partículas de los gases diesel se componen de tres componentes principales. Un componente es la fracción carbonosa sólida y seca o fracción de hollín. Esta materia carbonosa seca contribuye a las emisiones de hollín visibles comúnmente asociadas con los gases diesel. Un segundo componente las partículas es la fracción orgánica soluble ("SOF"). La fracción orgánica soluble a veces se denomina fracción orgánica volátil ("VOF"), cuya terminología se usará en el presente documento. La VOF puede existir en los gases diesel en forma de vapor o de aerosol (pequeñas gotas finas de condensado líquido) dependiendo de la temperatura de los gases diesel. En general, está presente en forma de líquidos condensados a la temperatura convencional de recogida de partículas de 52 °C en gases diluidos, según lo prescrito por un ensayo de medición convencional, tal como el Procedimiento de Ensayo Federal Transitorio para Vehículos Pesados de EE.UU. Estos líquidos surgen de dos fuentes: (1) aceite lubricante barrido desde las paredes del cilindro del motor cada vez que los pistones suben y bajan; y (2) combustible diesel no quemado o parcialmente quemado.

El tercer componente las partículas es la denominada fracción de sulfato. La fracción de sulfato se forma a partir de pequeñas cantidades de componentes de azufre presentes en el combustible diesel. Durante la combustión del diesel, se forman pequeñas proporciones de SO₃ que, a su vez, se combinan rápidamente con agua en los gases para formar ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico se recoge en forma de una fase condensada con las partículas en forma de un aerosol, o se adsorbe sobre el resto de componentes de las partículas y, por tanto, se añade a la masa total de las partículas.

Una tecnología posterior al tratamiento en uso para una alta reducción de partículas es el filtro de partículas diesel. Hay muchas estructuras de filtro conocidas que son eficaces en la eliminación de partículas de los gases diesel, tales como filtros de flujo de pared de panel, filtros de fibras enrolladas o empaquetadas, espumas de celdas abiertas, filtros de metal sinterizado, etc. Sin embargo, los filtros de flujo de pared de cerámica, descritos a continuación, reciben la mayor atención. Estos filtros son capaces de eliminar más del 90 % de las partículas de los gases diesel. El filtro es una estructura física para eliminar las partículas de los gases, y las partículas acumuladas aumentarán la contrapresión desde el filtro en el motor. Así pues, las partículas que se acumulan tienen que ser quemadas de forma continua o periódica fuera del filtro para mantener una contrapresión aceptable.

La reducción catalítica selectiva del amoníaco (SCR) es una tecnología de disminución del NO_x que se usará para cumplir los estrictos objetivos de emisiones de NO_x en los motores diesel y de combustión pobre. En el proceso SCR del amoníaco, se hace reaccionar NO_x (definido como la suma de NO + NO₂) con amoníaco (o un precursor de amoníaco tal como urea) para formar nitrógeno (N₂) sobre un catalizador compuesto normalmente de metales básicos.

Los filtros de flujo de pared catalizados que contienen un catalizador que potencia la SCR del NO_x adoptan dos funciones: la eliminación del componente partículas de la corriente gaseosa y la conversión del componente NO_x de la corriente gaseosa en N₂. Los filtros de flujo de pared recubiertos con SCR que pueden conseguir los objetivos de

reducción del NO_x requieren una carga suficiente de la composición de catalizador SCR en el filtro de flujo de pared bajo las limitaciones de espacio habituales de un vehículo. La pérdida gradual de la eficacia catalítica de las composiciones que se produce a lo largo de la vida a través de la exposición a ciertos componentes perjudiciales de la corriente gaseosa o las altas temperaturas aumenta la necesidad de mayores cargas del catalizador de la composición de catalizador SCR. Sin embargo, la preparación de filtros de flujo de pared recubiertos con mayores cargas de catalizador puede conducir a una contrapresión inaceptablemente alta dentro del sistema de escape. Un aumento de la contrapresión puede tener un impacto adverso en la eficiencia del combustible.

Un aspecto adicional que se ha de considerar en el recubrimiento del filtro de flujo de pared es la selección de la composición apropiada del catalizador SCR. En primer lugar, la composición del catalizador debe ser térmicamente duradera, de modo que mantenga su actividad catalítica SCR incluso después de una exposición prolongada a las temperaturas superiores que son características de la regeneración del filtro. Por ejemplo, la combustión de la fracción de hollín de las partículas suele conducir a temperaturas por encima de los 700 °C y superiores. Dichas temperaturas hacen que muchas composiciones de catalizadores SCR usadas comúnmente, tales como óxidos mixtos de vanadio y titanio, sean menos eficaces catalíticamente. En segundo lugar, las composiciones de catalizador SCR tienen preferentemente un margen de temperatura de funcionamiento suficientemente amplio para poder soportar intervalos de temperatura variables sobre los que opera el vehículo. Normalmente, se encuentran temperaturas inferiores a 300 °C, por ejemplo, en condiciones de baja carga o al arrancar. Las composiciones de los catalizadores SCR son preferentemente capaces de catalizar la reducción del componente NO_x de los gases para conseguir los objetivos de reducción del NO_x, incluso a temperaturas inferiores de los gases, en particular, cuando el catalizador SCR está dispuesto sobre un sustrato de filtro tal como un filtro de flujo de pared. En general, el catalizador SCR debe tener una alta actividad específica combinada con una alta estabilidad hidrotérmica. El documento US 2005/031514 A1 se refiere a un sistema de tratamiento de emisiones que tiene un catalizador de oxidación corriente arriba de un filtro de hollín recubierto con un catalizador SCR. El documento US 4.961.917 se refiere a un método de reducción de óxidos de nitrógeno usando una composición de catalizador de zeolita que comprende una zeolita potenciada con un metal tal como hierro o cobre. El documento US 2006/039843 A1 se refiere a un sistema de tratamiento de emisiones que comprende un catalizador recubierto de zonas para reducir simultáneamente NO_x y amoníaco sin reaccionar. El documento WO 2007/145548 A1 se refiere a un sistema de reducción catalítica selectiva para reducir los niveles de emisiones de óxidos nítricos procedentes de un motor de compresión que comprende un primer inyector reductor situado corriente arriba de un primer catalizador que comprende un recubrimiento de reducción catalítica selectiva. El documento WO 2008/106519 A1 se refiere a catalizadores de zeolita que tienen la estructura cristalina de CHA que están cargados con cobre y a su uso para eliminar óxidos de nitrógeno de un medio gaseoso.

Se han propuesto filtros de flujo de pared que contienen catalizadores SCR y técnicas de recubrimiento que permiten cargas de catalizador SCR superiores en el filtro de flujo de pared, pero que siguen permitiendo que el filtro mantenga características de flujo que alcancen contrapresiones aceptables. Además de dichos filtros de flujo de pared propuestos y dichas técnicas de recubrimiento que tienen cargas de catalizador SCR superiores, sería deseable proporcionar filtros de flujo de pared y sistemas que tuvieran cargas de catalizador inferiores que permitieran el manejo de la contrapresión y la función catalítica del catalizador SCR. Además, sería deseable proporcionar artículos, sistemas y métodos catalíticos que utilizaran filtros de partículas recubiertos con un catalizador SCR a una carga que también alcanzara una conversión de NO_x a temperatura inferior suficiente cuando la corriente gaseosa pasara a través del filtro, así como que presentara características de envejecimiento hidrotérmico deseables.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un sistema de tratamiento de emisiones para tratar una corriente de gases de escape de un motor que contiene una concentración inicial de NO_x y partículas, proporcionando el sistema una contrapresión del sistema y una conversión del NO_x del sistema, sistema que comprende:

un inyector reductor;

un filtro de partículas que comprende un primer catalizador SCR eficaz para la conversión del NO_x dispuesto corriente abajo del inyector reductor y que tiene una carga en el intervalo de 6,1 g/l (0,1 g/in³) y 109,0 g/l (1,8 g/in³) sin catalizadores SCR intervinientes dispuestos entre el motor y el filtro de partículas; en el que el filtro de partículas es un filtro de flujo de pared de panel que comprende una pluralidad de paredes que se extienden en sentido longitudinal, tiene una porosidad del 50 al 80 % y en el que el primer catalizador SCR está situado en las paredes del filtro de partículas; y

un sustrato de flujo continuo cargado con un segundo catalizador SCR eficaz para la conversión del NO_x dispuesto corriente abajo del filtro de partículas,

en el que el primer catalizador SCR y el segundo catalizador SCR son diferentes, siendo el primer catalizador SCR operable para la conversión del NO_x a temperaturas de la corriente gaseosa superiores, y siendo el segundo

catalizador SCR operable para la conversión del NO_x a temperaturas de la corriente gaseosa inferiores, en el que el segundo catalizador SCR comprende una zeolita que contiene Cu y que tiene la estructura CHA.

La presente invención se refiere además a un método de tratamiento de una corriente de gases de escape de un motor que tiene una concentración inicial de NO_x y que es eficaz para la conversión del NO_x, que comprende

5 definir una ventana de funcionamiento del sistema de gases de escape basándose en una conversión diana mínima del NO_x del sistema y un aumento porcentual diana máximo de la contrapresión del sistema, estando el aumento porcentual de la contrapresión del sistema basado en una comparación entre la contrapresión del sistema asociada con un filtro no cargado con catalizador y la de un sistema con un filtro cargado con catalizador;

10 hacer pasar la corriente gaseosa a través de un filtro de partículas dispuesto corriente abajo del motor, estando el filtro de partículas cargado con un primer catalizador SCR eficaz para la conversión del NO_x, teniendo la corriente gaseosa una concentración intermedia de NO_x después de pasar a través del filtro de partículas, en el que no hay ningún catalizador SCR interviniente entre el filtro de partículas y el motor, conteniendo la corriente de gases de escape un agente reductor que comprende uno o más de hidrocarburos, amoníaco, urea y precursores de amoníaco; y

15 hacer pasar la corriente gaseosa que tiene la concentración intermedia de NO_x a través de un segundo sustrato cargado con un segundo catalizador SCR dispuesto corriente abajo del filtro de partículas eficaz para la conversión del NO_x, en el que la corriente gaseosa que sale del sistema de tratamiento de emisiones tiene una concentración final de NO_x; y en el que la conversión del NO_x del sistema y la contrapresión del sistema están dentro de la ventana de funcionamiento;

20 en el que el segundo sustrato es un sustrato de flujo continuo, en el que el filtro de partículas es un filtro de flujo de pared de panal que tiene una porosidad en el intervalo del 50 % al 80 % y tiene una carga de catalizador SCR en el intervalo de 6,1 g/l (0,1 g/in³) y 109,0 g/l (1,8 g/in³), en el que el primer catalizador SCR está situado en las paredes del filtro de partículas, y en el que el primer catalizador SCR y el segundo catalizador SCR son diferentes, funcionando el primer catalizador SCR para la conversión del NO_x a temperaturas superiores de la corriente gaseosa
 25 y funcionando el segundo catalizador SCR para la conversión del NO_x a temperaturas inferiores de la corriente gaseosa, en el que el segundo catalizador SCR comprende una zeolita que contiene Cu y que tiene la estructura CHA. En las reivindicaciones dependientes 2-6 y 8, se exponen respectivamente realizaciones adicionales de la presente invención

30 Una realización de la presente invención se refiere a un sistema de tratamiento de emisiones para tratar una corriente de gases de escape de un motor que contiene NO_x y partículas. En una realización, un sistema de tratamiento de emisiones para tratar una corriente de gases de escape de un motor que contiene una concentración inicial de NO_x y partículas, proporcionando el sistema una contrapresión del sistema y una conversión del NO_x del sistema, sistema que comprende un filtro de partículas que comprende un primer catalizador SCR eficaz para la conversión del NO_x dispuesto corriente abajo del inyector reductor y que tiene una carga en el intervalo de
 35 aproximadamente 6,1 g/l (0,1 g/in³) y 109,0 g/l (1,8 g/in³) sin catalizadores SCR intervinientes dispuestos entre el motor y el filtro de partículas; y un sustrato de flujo continuo cargado con un segundo catalizador SCR eficaz para la conversión del NO_x dispuesto corriente abajo del filtro de partículas, siendo la carga del catalizador del filtro de partículas preferentemente eficaz para proporcionar una contrapresión del sistema que sea menos del aproximadamente 25 % superior a la contrapresión del sistema asociada con un sistema similar que incluye un filtro
 40 no cargado con catalizador y la conversión del ciclo de NO_x del sistema está en el intervalo del aproximadamente 50 % al 100 %.

El sistema puede comprender además un catalizador de oxidación dispuesto corriente arriba del filtro de partículas. Como alternativa, el sistema puede comprender un catalizador de oxidación dispuesto corriente abajo del filtro de partículas.

45 El sistema de tratamiento puede ser operativo para proporcionar una concentración de NO_x intermedia una vez que la corriente gaseosa haya pasado a través del filtro de partículas y una concentración de NO_x final una vez que la corriente gaseosa haya pasado a través del sustrato, y en el que la conversión del NO_x del sistema basada en la concentración de NO_x inicial y la concentración de NO_x final y en un aumento de la contrapresión del sistema se encuentra en una ventana de funcionamiento basada en una conversión diana mínima del NO_x del sistema y un
 50 aumento porcentual diana máximo de la contrapresión del sistema.

El sistema puede proporcionar una variedad de conversión de NO_x diana mínima del sistema, por ejemplo, del aproximadamente 60 %, siendo el aumento porcentual diana máximo de la contrapresión del sistema del 25 %.

De acuerdo con la invención, el filtro de partículas es un filtro de flujo de pared de panal que comprende una pluralidad de paredes que se extienden en sentido longitudinal, y el primer catalizador SCR está situado en las

paredes del filtro de partículas.

En una o más realizaciones, el filtro comprende un filtro de alta eficacia que retira al menos aproximadamente el 70 % de partículas de la corriente gaseosa. En algunas realizaciones, el filtro de partículas es un filtro de alta eficacia que retira al menos aproximadamente el 80 % de las partículas de la corriente gaseosa.

- 5 De acuerdo con la invención, el filtro de partículas tiene una porosidad en el intervalo del aproximadamente 50 % al 80 %.

En una o más realizaciones, el primer catalizador SCR está recubierto en una longitud axial del filtro de partículas que es inferior a la longitud axial total del filtro.

- 10 En una o más realizaciones, la conversión de NO_x que pasa a través del filtro de partículas está en el intervalo del aproximadamente 10 % al 90 % de la conversión del NO_x del sistema.

- 15 En ciertas realizaciones, el primer catalizador SCR comprende un material que proporciona una conversión del NO_x en el primer catalizador SCR de al menos aproximadamente el 25 % a 250 °C para una corriente de gases de escape a una velocidad espacial de aproximadamente 80.000 h⁻¹, cuando la corriente gaseosa comprende NO aproximadamente 500 ppm, NH₃ aproximadamente 500 ppm y agua al aproximadamente 5 % en aire. En una realización específica, el primer catalizador SCR comprende un material que proporciona una conversión del NO_x en el primer catalizador SCR del al menos aproximadamente 30 % a 250 °C, medida en estado estacionario a una velocidad espacial de aproximadamente 80.000 h⁻¹.

En una realización, el primer catalizador SCR comprende una zeolita que contiene Cu y que tiene una estructura CHA. El segundo catalizador SCR comprende una zeolita que contiene Cu, que tiene una estructura CHA.

- 20 En otras realizaciones, el primer catalizador SCR comprende un óxido mixto de V₂O₅, WO₃ y TiO₂. El segundo catalizador SCR puede comprender un óxido mixto de V₂O₅, WO₃ y TiO₂. En una o más realizaciones, el primer catalizador SCR comprende una zeolita que contiene Fe. En una o más realizaciones, el segundo catalizador SCR comprende una zeolita que contiene Fe.

- 25 De acuerdo con la invención, el primer catalizador SCR y el segundo catalizador SCR son diferentes, siendo el primer catalizador SCR operable para la conversión del NO_x a temperaturas de la corriente gaseosa superiores, y siendo el segundo catalizador SCR operable para la conversión del NO_x a temperaturas de la corriente gaseosa inferiores, en el que el segundo catalizador SCR comprende una zeolita que contiene Cu y que tiene la estructura CHA.

- 30 Otro aspecto de la invención se refiere a un método de tratamiento de una corriente de gases de escape de un motor que tiene una concentración inicial de NO_x y que es eficaz para la conversión del NO_x, que comprende: definir una ventana de funcionamiento del sistema de gases de escape basándose en una conversión diana mínima del NO_x del sistema y un aumento porcentual diana máximo de la contrapresión del sistema, estando el aumento porcentual de la contrapresión del sistema basado en una comparación entre la contrapresión del sistema asociada con un filtro no cargado con catalizador y la de un sistema con un filtro cargado con catalizador; hacer pasar la corriente gaseosa a través de un filtro de partículas dispuesto corriente abajo del motor, estando el filtro de partículas cargado con un primer catalizador SCR eficaz para la conversión del NO_x, teniendo la corriente gaseosa una concentración intermedia de NO_x después de pasar a través del filtro de partículas, en el que no hay ningún catalizador SCR interviniente entre el filtro de partículas y el motor, conteniendo la corriente de gases de escape un agente reductor que comprende uno o más de hidrocarburos, amoníaco, urea y precursores de amoníaco; y hacer pasar la corriente gaseosa que tiene la concentración intermedia de NO_x a través de un segundo sustrato cargado con un segundo catalizador SCR dispuesto corriente abajo del filtro de partículas eficaz para la conversión del NO_x, en el que la corriente gaseosa que sale del sistema de tratamiento de emisiones tiene una concentración final de NO_x; y en el que la conversión del NO_x del sistema y la contrapresión del sistema están dentro de la ventana de funcionamiento.

- 45 De acuerdo con el método de la invención, el filtro de partículas es un sustrato de flujo de pared de panal que tiene una porosidad en el intervalo del aproximadamente 50 % al 80 %, y tiene una carga del catalizador SCR en el intervalo de aproximadamente 6,1 g/l (0,1 g/in³) y 109,0 g/l (1,8 g/in³). En una realización del método, la conversión del NO_x del sistema está en el intervalo del aproximadamente 50 % al 100 % de la concentración de NO_x inicial. En al menos una realización del método, la conversión de NO_x por el filtro de partículas está en el intervalo del aproximadamente 10 % al aproximadamente 90 % de la conversión del NO_x del sistema. En una realización del método, la conversión de NO_x diana mínima del sistema es del aproximadamente 60 % y el aumento porcentual diana máximo de la contrapresión del sistema es del aproximadamente 25 %. En una realización del método, el primer catalizador SCR está recubierto en una longitud axial del filtro de partículas que es inferior a la longitud axial total del filtro.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1A es una representación esquemática de un sistema de tratamiento de emisiones de acuerdo con una realización de la presente invención;

5 la Figura 1B es una representación esquemática de un sistema de tratamiento de emisiones de acuerdo con una segunda realización de la presente invención;

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

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

10 la Figura 4 es un gráfico que muestra los resultados de la contrapresión y la conversión del NO_x a 200 °C para el Ejemplo 2 en función de la carga del catalizador y una contrapresión mínima diana y la conversión del NO_x a 200 °C y un valor máximo diana del aumento de la contrapresión del 15 % como directrices para las muestras;

la Figura 5 es un gráfico que muestra la contrapresión y la conversión del NO_x a 200 °C para el Ejemplo 3 en función de la carga del catalizador y un valor mínimo diana para la conversión del NO_x a 200 °C del 60 % y un valor máximo diana de aumento de la contrapresión del 15 % como directrices para las muestras;

15 La Figura 6 es un gráfico que muestra los resultados de la contrapresión y la conversión del NO_x a 200°C para el Ejemplo 4 en función de la carga del catalizador para la serie y el valor mínimo diana para la conversión del NO_x a 200 °C del 60 % y un valor máximo diana para el aumento de la contrapresión del 15 % como directrices para las muestras; y

La Figura 7 es un gráfico que muestra los resultados de la conversión del NO_x del ciclo acumulado y el NH₃ no reaccionado del ciclo acumulado en función de NSR para el Ejemplo 5.

20 Descripción detallada

Algunos aspectos de la invención se refieren a sistemas de tratamiento de emisiones y a métodos de tratamiento de gases de los motores. En una realización, se proporciona un sistema que proporciona eficazmente el tratamiento simultáneo de las partículas, NO_x y otros componentes gaseosos de los gases de los motores diesel. El sistema de tratamiento de emisiones de acuerdo con la presente realización utiliza un filtro de partículas integrado y un catalizador SCR, así como un catalizador SCR corriente abajo sobre un sustrato. Se puede conseguir el equilibrio del aumento de la contrapresión debida a los catalizadores del sistema y la conversión del NO_x mediante la carga reducida del filtro de partículas y la selección de la composición del catalizador SCR. Dicho sistema representa una utilización óptima del espacio por debajo del vehículo en términos de contrapresión, volúmenes de los catalizadores y conversión de SCR para una actividad de SCR específica dada del catalizador y los objetivos de emisión reguladores deseados.

La integración de la reducción del NO_x y las funciones de eliminación de partículas en un solo artículo de catalizador se realiza usando un filtro de partículas en forma de un sustrato de flujo de pared recubierto con una composición de catalizador SCR. La obtención de niveles prácticos de la composición de catalizador SCR sobre el sustrato de flujo de pared es importante para proporcionar suficiente actividad catalítica para alcanzar los niveles de reducción de NO_x requeridos y para bajar la temperatura de combustión de la fracción de hollín atrapada en el filtro. La obtención de niveles adecuados de composiciones de recubrimiento por lavado de SCR sobre el filtro de hollín también es importante para garantizar una durabilidad adecuada para el catalizador durante el envejecimiento hidrotérmico. Además, a lo largo del uso prolongado del sistema de tratamiento de emisiones, los catalizadores se exponen invariablemente a diversos niveles de venenos catalíticos que pueden derivarse de la descomposición de los aceites lubricantes o pueden surgir de impurezas del combustible diesel. Los ejemplos de dichos venenos catalíticos incluyen fósforo, cinc, metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Por lo tanto, normalmente se depositan niveles más altos de composiciones catalíticas sobre los sustratos de catalizador para superar la inevitable pérdida de actividad catalítica.

En la Fig. 1A, se representa esquemáticamente una realización del sistema de tratamiento de emisiones de la invención. Como se puede observar, la corriente de gases de escape que contiene contaminantes gaseosos (incluyendo hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y NO_x) y partículas del motor 15 se introduce en el sistema. Se inyecta un agente reductor tal como hidrocarburos, amoníaco o cualquier precursor de amoníaco (por ejemplo, urea) o cualquier otro material que muestre un potencial de reducción elevado suficiente para facilitar la reacción SCR en forma de pulverizado a través de un inyector en forma de una boquilla (no mostrada) en la corriente de gases. La urea acuosa mostrada en una línea 18 puede servir como precursor de amoníaco que puede mezclarse con aire en otra línea 19 de un inyector que incluye una estación de mezclado 16. El inyector también puede incluir una válvula 14, que se puede usar para medir las cantidades exactas de urea acuosa que se

convierten en la corriente de gases en amoníaco. La corriente de gases con el agente reductor añadido es transportada al filtro 12 de partículas que contiene un primer catalizador SCR. Al pasar a través del filtro 12 de partículas, el componente NO_x se convierte a través de la reducción catalítica selectiva del NO_x con amoníaco en nitrógeno. No hay catalizador SCR interviniente dispuesto entre el motor 15 y el filtro 12 de partículas.

- 5 Las partículas incluyendo la fracción de hollín y la VOF también son retiradas en gran parte (más del 80 %) por el filtro 12 de partículas. Las partículas depositadas sobre el filtro 12 de partículas se queman a través de la regeneración del filtro.

Al salir del filtro 12 de partículas, la corriente gaseosa pasa entonces a través de un sustrato 13 que contiene un segundo catalizador SCR. El sustrato 13 puede ser un sustrato de flujo continuo, y está dispuesto corriente abajo del
 10 filtro 12 de partículas. La corriente gaseosa que sale del motor 15 contiene una concentración inicial de NO_x en la posición 3 antes de entrar en el filtro 12 de partículas, una concentración intermedia de NO_x en la posición 5 entre el filtro 12 de partículas y el sustrato 13 de corriente abajo, y una concentración final de NO_x en la posición 7 después de pasar a través del sustrato 13 de flujo continuo. La conversión del sistema de NO_x alcanzada en la corriente gaseosa basada en la concentración inicial de NO_x y la concentración final de NO_x es superior al aproximadamente
 15 50 %. La conversión de NO_x por el filtro 12 de partículas está en el intervalo del aproximadamente 10 % al aproximadamente 90 % de la conversión de NO_x del sistema medida integralmente durante un ciclo de activación (tal como el FTP 75 o en condiciones de reactor simuladas). Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, la referencia a la conversión del NO_x y a los cambios en la contrapresión del sistema se realiza con respecto a la conversión en estado estacionario (por ejemplo, como se describe en los Ejemplos 1 a 4), y al ensayo transitorio en condiciones de ensayo de motores (por ejemplo, según lo descrito en el HDD FTP del Ejemplo
 20 5).

De acuerdo con una realización, la corriente gaseosa que pasa a través del sistema descrito anteriormente hace que la contrapresión del sistema aumente en menos del aproximadamente 75 %, en realizaciones específicas, en menos del aproximadamente 50 %, y en realizaciones más específicas, en menos del aproximadamente 25 %. El aumento
 25 de la contrapresión del sistema se determina en relación con el aumento de la contrapresión producido como consecuencia del paso de la corriente gaseosa a través de un filtro sin recubrir. La contrapresión del sistema se mide mediante una media de valores de flujo en frío a una velocidad espacial igual al caudal volumétrico de la corriente gaseosa dividido entre el volumen del sistema de entre 20.000 h⁻¹ y 120.000 h⁻¹.

Un sistema de tratamiento de emisiones de acuerdo con una realización de la presente invención permite el
 30 funcionamiento en una ventana definida por una concentración de NO_x diana mínima del sistema y un aumento porcentual diana máximo en la contrapresión del sistema. Dicha ventana de funcionamiento proporciona un intervalo en el que se puede realizar una conversión del NO_x elevada sin provocar un aumento excesivo y nada deseado de la contrapresión. En una realización, la conversión del NO_x diana mínima del sistema es del aproximadamente 60 % y el aumento porcentual diana máximo de la contrapresión del sistema es del aproximadamente 25 %. También se
 35 pueden establecer otras conversiones del NO_x dianas mínimas del sistema y otro aumento porcentual diana máximo de la contrapresión del sistema de acuerdo con la presente invención.

Las composiciones de catalizador SCR adecuadas para su uso en el sistema son eficaces para catalizar la reducción del componente NO_x a temperaturas inferiores a 600 °C, de manera que se pueden tratar niveles de NO_x adecuados incluso en las condiciones de baja carga que normalmente se asocian con temperaturas de escape
 40 inferiores. Preferentemente, el artículo catalizador es capaz de convertir al menos el 50 % del componente NO_x en N₂, dependiendo de la cantidad de agente reductor añadido al sistema. Además, las composiciones de catalizador SCR para su uso en el sistema también son ideales para ayudar a la regeneración del filtro reduciendo la temperatura a la que se quema la fracción de hollín de las partículas. De acuerdo con la presente invención, el segundo catalizador SCR comprende una zeolita que contiene Cu y que tiene la estructura CHA. En ciertas
 45 realizaciones del sistema, el primer catalizador SCR puede comprender una zeolita que contiene Cu y que tiene una estructura CHA, un óxido mixto de V₂O₅, WO₃ y TiO₂, o una zeolita dopada con Fe. De acuerdo con la presente invención, las composiciones del primer catalizador SCR y del segundo catalizador SCR son diferentes, funcionando el primer catalizador SCR para la conversión del NO_x a temperaturas de la corriente gaseosa más altas, y funcionando el segundo catalizador SCR para la conversión del NO_x a temperaturas de la corriente gaseosa más
 50 bajas. Además, las realizaciones de la invención incluyen combinaciones de diferentes materiales activos de SCR sobre diferentes sustratos de catalizador o en una disposición zonal sobre un solo sustrato.

Las composiciones de catalizador SCR útiles usadas en el sistema de la invención también tienen una resistencia a la degradación inaceptable de la actividad catalítica a temperaturas superiores a 650 °C. Dichas altas temperaturas se suelen encontrar durante la regeneración de los filtros de partículas. Las composiciones de catalizador SCR
 55 también deben resistir la degradación tras la exposición a componentes de azufre, que suelen estar presentes en las composiciones de gases de escape diesel. El primer catalizador SCR se selecciona para proporcionar una conversión del NO_x del sistema del al menos aproximadamente 25 % a 250 °C y una velocidad espacial de aproximadamente 80.000 h⁻¹ en las condiciones de ensayo mencionadas anteriormente. Preferentemente, el primer catalizador SCR se selecciona para proporcionar una conversión del NO_x del sistema de al menos aproximadamente

el 50 % en estas mismas condiciones.

Las composiciones de catalizador SCR adecuadas se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n.º 4.961.917 (la patente 917) y 5.516.497. Las composiciones desveladas en la patente 917 incluyen uno o ambos de entre un promotor de hierro y un promotor de cobre presentes en una zeolita en una cantidad del aproximadamente 0,1 al 30 por ciento en peso, preferentemente del aproximadamente 1 al 5 por ciento en peso, del peso total del promotor más la zeolita. Además de su capacidad para catalizar la reducción del NO_x con NH₃ en N₂, las composiciones desveladas también pueden potenciar la oxidación del NH₃ en exceso con O₂, en especial, para aquellas composiciones que tienen concentraciones de promotor superiores.

Las zeolitas usadas en dichas composiciones son resistentes al envenenamiento por azufre, mantienen un alto nivel de actividad para el proceso de SCR y son capaces de realizar la oxidación del amoníaco en exceso con oxígeno. Estas zeolitas tienen un tamaño de poro lo suficientemente elevado como para permitir el movimiento adecuado de las moléculas reactivas NO y NH₃ en las moléculas de producto N₂ y H₂O fuera del sistema de poros en presencia de las moléculas de óxido de azufre resultantes del envenenamiento por azufre a corto plazo y/o de los depósitos de sulfato resultantes del envenenamiento por azufre a largo plazo. El sistema de poros de tamaño adecuado está interconectado en las tres dimensiones cristalográficas. Como es bien sabido por los expertos en la materia de las zeolitas, la estructura cristalina de las zeolitas presenta una estructura de poro compleja que tiene conexiones, intersecciones y similares más o menos regularmente recurrentes. Se dice que los poros que tienen una determinada característica, tal como un diámetro de dimensión dada o una configuración en sección transversal, son unidimensionales si dichos poros no interseccionan con otros poros similares. Si los poros solo interseccionan dentro de un plano dado con otros poros similares, se dice que los poros de dicha característica están interconectados en dos dimensiones (cristalográficas). Si los poros interseccionan con otros poros similares que se encuentran tanto en el mismo plano como en otros planos, se dice que dichos poros similares están interconectados en tres dimensiones; es decir, son "tridimensionales". Se ha encontrado que las zeolitas que son muy resistentes al envenenamiento por sulfato y proporcionan buena actividad tanto para el proceso de SCR como para la oxidación del amoníaco con oxígeno, y que conservan buena actividad incluso cuando están sometidas a altas temperaturas, condiciones hidrotérmicas y venenos de sulfato, son zeolitas que tienen poros que presentan un diámetro de poro de al menos aproximadamente 7 Å y están interconectados en tres dimensiones. Sin el deseo de quedar limitados por ninguna teoría en concreto, se cree que la interconexión de los poros de al menos 7 Å de diámetro en tres dimensiones proporciona una buena movilidad de las moléculas de sulfato a lo largo de la estructura de la zeolita, permitiendo de este modo que las moléculas de sulfato sean liberadas del catalizador para liberar un gran número de sitios adsorbentes disponibles para las moléculas de NO_x y NH₃ reactivas y las moléculas de NH₃ y O₂ reactivas. Cualquier zeolita que cumpla los criterios anteriores es adecuada para su uso en las prácticas de la presente invención. Las zeolitas específicas que cumplen estos criterios son USY, Beta y ZSM-20. Otras zeolitas intercambiadas con iones metálicos también pueden cumplir los criterios anteriormente mencionados.

Las composiciones de las zeolitas de acuerdo con la invención incluyen zeolitas que contienen Cu y que tienen la estructura cristalina CHA. Las zeolitas de CHA ilustrativas tienen una relación de la sílice con respecto a alúmina (SAR) superior a aproximadamente 15, y un contenido de cobre que supera aproximadamente el 0,2 % en peso. En una realización más específica, la relación molar de la sílice con respecto a la alúmina es de aproximadamente 15 a aproximadamente 256, y el contenido de cobre es del aproximadamente 0,2 % en peso al aproximadamente 5 % en peso. Otras composiciones útiles para la SCR incluyen tamices moleculares no zeolíticos que tienen la estructura cristalina CHA. Por ejemplo, se pueden usar silicoaluminofosfatos tales como SAPO-34, SAPO-44 y SAPO-18 de acuerdo con una o más realizaciones.

Cuando se depositan sobre los sustratos monolíticos de flujo de pared, dichas composiciones de catalizador SCR se depositan a concentraciones en el intervalo de aproximadamente 6,1 g/l (0,1 g/in³) a 79,3 g/l (1,3 g/in³) para garantizar que se alcancen los niveles deseados de reducción de NO_x y de eliminación de partículas, y para garantizar una durabilidad adecuada del catalizador durante un uso prolongado. El uso de una zeolita que tenga la estructura CHA y que contenga cobre de acuerdo con la invención es particularmente útil para proporcionar sustratos de flujo de pared que tengan cargas en el intervalo de aproximadamente 6,1 g/l (0,1 g/in³) a 109,0 g/l (1,8 g/in³) y, en realizaciones más específicas, en el intervalo de aproximadamente 6,1 g/l (0,1 g/in³) a 79,3 g/l (1,3 g/in³).

En la Fig. 1B, se ilustra una segunda realización de un sistema de tratamiento de emisiones que es similar al sistema mostrado en la FIG. 1A. El sistema de la FIG. 1B incluye un catalizador de oxidación 11 situado corriente arriba del filtro 12 de partículas. En el catalizador de oxidación 11, los hidrocarburos gaseosos y no volátiles sin quemar (es decir, la VOF) y el monóxido de carbono se queman en gran parte para formar dióxido de carbono y agua. La eliminación de proporciones sustanciales de la VOF usando el catalizador de oxidación, en particular, ayuda a prevenir una deposición demasiado elevada de partículas en el filtro 12 de partículas (es decir, la obstrucción), que está situado corriente abajo del sistema. Además, una proporción sustancial del NO del componente NO_x se oxida en NO₂ en el catalizador de oxidación. La mayor proporción de NO₂ en el NO_x debido a la acción catalítica del catalizador de oxidación corriente arriba facilita la reducción de los NO_x en comparación con las corrientes de gases que contienen proporciones más pequeñas de NO₂ en el componente NO_x.

El catalizador de oxidación 11 puede formarse a partir de cualquier composición que proporcione una combustión eficaz de los hidrocarburos gaseosos y no volátiles sin quemar (es decir, la VOF) y monóxido de carbono. Además, el catalizador de oxidación debe ser eficaz para convertir una proporción sustancial del NO del componente NO_x en NO₂. Como se usa en el presente documento, la expresión "conversión sustancial de NO del componente NO_x en NO₂" significa al menos el 5 %, al menos el 10 %, al menos el 15 %, al menos el 20 %, al menos el 20 %, al menos el 25 %, al menos el 30 %, al menos el 35 %, al menos el 40 % y más específicamente en el intervalo del aproximadamente 30 % al 50 %, y en algunas realizaciones, hasta aproximadamente el 60 % de conversión a una temperatura de al menos 200 °C. En la técnica, se conocen composiciones de catalizador que tienen estas propiedades y que incluyen composiciones a base de metales y de metales base del grupo del platino. Las composiciones de catalizador se pueden usar para recubrir sustratos monolíticos de flujo continuo en forma de panel formados de materiales metálicos o cerámicos refractarios (por ejemplo, cordierita). Como alternativa, se pueden formar catalizadores de oxidación sobre sustratos de espuma metálicos o cerámicos que son bien conocidos en la técnica. Estos catalizadores de oxidación, en virtud del sustrato que recubren (por ejemplo, espuma cerámica de celdas abiertas) y/o en virtud de su actividad catalítica de oxidación intrínseca proporcionan algún nivel de eliminación de partículas. Preferentemente, el catalizador de oxidación elimina parte de las partículas de la corriente de gases de escape corriente arriba del filtro de flujo de pared, ya que la reducción en la masa de partículas sobre el filtro puede prolongar el tiempo previo a las regeneraciones forzadas.

Una composición de catalizador de oxidación adecuada que se puede usar en el sistema de tratamiento de emisiones contiene un componente del grupo del platino (por ejemplo, componentes de platino, paladio o rodio) dispersado sobre una superficie elevada, soporte de óxido refractario (por ejemplo, gamma-alúmina) que se combina con un componente de zeolita (preferentemente, una zeolita beta). Un componente de metal del grupo del platino adecuado es el platino. Cuando la composición se dispone sobre un sustrato de óxido refractario, por ejemplo, un sustrato de flujo continuo en forma de panel, la concentración de platino es normalmente de aproximadamente 283 a 3.398 g/l (de 10 a 120 g/pie³) de platino.

Las composiciones a base de metales del grupo del platino adecuadas para su uso en la formación del catalizador de oxidación también se describen en la patente de EE.UU. n.º 5.100.632 (la patente 632). La patente 632 describe composiciones que tienen una mezcla de platino, paladio, rodio y rutenio, y un óxido de metal alcalinotérreo tal como óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio u óxido de bario con una relación atómica entre el metal del grupo del platino y el metal alcalinotérreo de aproximadamente 1:250 a aproximadamente 1:1, y en particular de aproximadamente 1:60 a aproximadamente 1:6.

También se pueden formar composiciones de catalizador adecuadas para el catalizador de oxidación usando metales básicos como agentes catalíticos. Por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 5.491.120 desvela composiciones de catalizador de oxidación que incluyen un material catalítico que tiene un área superficial BET de al menos aproximadamente 10 m²/g y consisten esencialmente en un segundo óxido metálico a granel que puede ser uno o más de entre titania, circonita, ceria-circonita, sílice, alúmina-sílice y alfa-alúmina.

También son útiles las composiciones de catalizador desveladas en la patente de EE.UU. n.º 5.462.907 (la patente 907). La patente 907 enseña composiciones que incluyen un material catalítico que contiene ceria y alúmina, cada una de las cuales tiene un área superficial de al menos aproximadamente 10 m²/g, por ejemplo, ceria y alúmina activada en una proporción en peso de aproximadamente 1,5:1 a 1:1,5. Opcionalmente, se puede incluir platino a las composiciones descritas en la patente 907 en cantidades eficaces para potenciar la oxidación en fase gaseosa del CO y los hidrocarburos no quemados, pero que se limitan a impedir la oxidación excesiva del SO en SO₂. Como alternativa, se puede incluir paladio en cualquier cantidad deseada en el material catalítico.

Los sustratos de flujo de pared útiles para soportar las composiciones de catalizador SCR de acuerdo con realizaciones de la invención tienen una pluralidad de pasos de flujo de gas finos y sustancialmente paralelos que se extienden a lo largo del eje longitudinal del sustrato. Por lo general, cada paso está bloqueado en un extremo del cuerpo del sustrato, con pasos alternativos bloqueados en las caras de los extremos opuestos. Dichos vehículos monolíticos pueden contener hasta aproximadamente 700 o más pasos de flujo (o "celdas") por 6,45 cm² (por pulgada al cuadrado) de sección transversal, aunque se pueden usar muchos menos. Por ejemplo, el vehículo puede tener de aproximadamente 7 a 600, más habitualmente de aproximadamente 100 a 400, celdas por 6,45 cm² (por pulgada al cuadrado). Las celdas pueden tener secciones transversales rectangulares, cuadradas, circulares, ovaladas, triangulares, hexagonales o de otras formas poligonales. Los sustratos de flujo de pared tienen normalmente un espesor de pared de entre 0,005 y 0,25 cm (de entre 0,002 y 0,1 pulgadas). Los sustratos de flujo de pared adecuados tienen espesores de pared de entre 0,005 y 0,0038 cm (de entre 0,002 y 0,015 pulgadas).

Las Fig. 2 y 3 ilustran un sustrato 30 de filtro de flujo de pared que tiene una pluralidad de pasos 52. Los pasos están encerrados tubularmente por las paredes internas 53 del sustrato de filtro. El sustrato tiene un extremo 54 de entrada y un extremo 56 de salida. Los pasos alternos están tapados en el extremo de entrada con los tapones 58 de entrada y en el extremo de salida con los tapones 60 de salida para formar patrones de tablero de ajedrez opuestos en la entrada 54 y en la salida 56. Una corriente gaseosa 62 entra a través de la entrada 64 del canal sin tapón, es detenida por el tapón 60 de salida y se difunde a través de paredes 53 del canal (que son porosas) hasta

el lado 66 de salida. El gas no puede retroceder hasta el lado de entrada de las paredes debido a los tapones 58 de entrada.

Los sustratos de filtro de flujo de pared adecuados se componen de materiales similares a la cerámica tales como cordierita, alfa-alúmina, carburo de silicio, nitruro de silicio, circonita, mullita, espodumeno, alúmina-sílice-magnesia o silicato de circonio, o de metal refractario poroso. Los sustratos de flujo de pared también pueden estar formados de materiales compuestos de fibra cerámica. Los sustratos de flujo de pared adecuados se forman a partir de cordierita y carburo de silicio. Dichos materiales son capaces de soportar el medio ambiente, en particular, las altas temperaturas, encontradas en el tratamiento de las corrientes de gases. El filtro de flujo de pared puede recubrirse con catalizador SCR por toda su longitud axial o una parte de la longitud axial total del filtro en una configuración de recubrimiento por zonas.

Los sustratos de flujo de pared adecuados para su uso en el sistema de la invención incluyen paneles de paredes de poros finos (monolitos) a través de los cuales pasa la corriente de fluido sin causar un aumento demasiado elevado de la contrapresión o de la presión a través del artículo. Normalmente, la presencia de un artículo de flujo de pared limpio creará una contrapresión de una columna de agua de 2,54 cm (1 in) a 69 kPa (10 psig). De acuerdo con la invención, los sustratos de flujo de pared de cerámica usados en el sistema están formados de un material que tiene una porosidad del 50 % al 80 % y, preferentemente, que tienen un tamaño medio de poro de al menos 5 micrómetros (por ejemplo, de 5 a 30 micrómetros). La porosidad del material que forma las paredes puede definirse por la densidad de la pared frente a la densidad teórica del material. En realizaciones específicas, los sustratos tienen una porosidad de al menos el 55 % y tienen un tamaño medio de poro de al menos 10 micrómetros. Cuando los sustratos con estas porosidades y estos tamaños medios de poro se recubren con las técnicas descritas a continuación, se pueden cargar niveles adecuados de composiciones de catalizador SCR sobre los sustratos para conseguir una excelente eficiencia de la conversión del NO_x. Estos sustratos siguen siendo capaces de retener características de flujo de gases adecuadas, es decir, contrapresiones aceptables, a pesar de la carga del catalizador SCR. La patente de EE.UU. n.º 4.329.162 desvela sustratos de flujo de pared adecuados. El filtro 12 de partículas también puede ser un filtro de alta eficiencia que elimine al menos aproximadamente el 70 % de las partículas de la corriente gaseosa.

Los filtros de flujo de pared típicos en uso comercial se forman normalmente con porosidades de pared inferiores, por ejemplo, del aproximadamente 35 % al 50 %, en comparación con los filtros de flujo de pared utilizados en la invención. En general, la distribución del tamaño de poro de los filtros comerciales de flujo de pared es normalmente muy amplia con un tamaño de poro medio inferior a 17 micrómetros.

El filtro de flujo de pared porosa usado en la presente invención se caracteriza por que la pared de dicho elemento tiene encima o contiene uno o más materiales catalíticos. Los materiales catalíticos pueden estar presentes solamente en el lado de entrada de la pared del elemento, solamente en el lado de salida, en el lado tanto de entrada como de salida, o la propia pared puede consistir en todo o parte del material catalítico. La presente invención incluye el uso de una o más capas de materiales catalíticos y combinaciones de una o más capas de materiales catalíticos en las paredes de entrada y/o de salida del elemento. De acuerdo con la invención, en el sistema de tratamiento de emisiones, el primer catalizador SCR está situado en las paredes del filtro 12 de partículas.

Para recubrir los sustratos de flujo de pared con la composición de catalizador SCR, se sumergen los sustratos verticalmente en una parte de la suspensión de catalizador de manera que la parte superior del sustrato se sitúa justo por encima de la superficie de la suspensión. De esta manera, la suspensión entra en contacto con la cara de entrada de cada pared del panel, pero se evita que entre en contacto con la cara de salida de cada pared. La muestra se deja en la suspensión durante aproximadamente 30 segundos. Se retira el sustrato la suspensión y se retira el exceso de suspensión del sustrato de flujo de pared, primero permitiendo que se drene desde los canales, luego por soplado con aire comprimido (en contra de la dirección de penetración de la suspensión) y luego extrayendo un vacío desde la dirección de penetración de la suspensión. Mediante el uso de esta técnica, la suspensión de catalizador impregna las paredes del sustrato, pero los poros no se obstruyen en la medida de producirse una contrapresión indebida en el sustrato final. Como se usa en el presente documento, el término "impregnar" cuando se usa para describir la dispersión de la suspensión de catalizador sobre el sustrato, significa que la composición de catalizador se dispersa a través de la pared del sustrato.

Los sustratos recubiertos normalmente se secan a aproximadamente 100 °C y se calcinan a una temperatura superior (por ejemplo, de 300 °C a 450 °C). Tras la calcinación, la carga del catalizador se puede determinar mediante el cálculo de los pesos recubiertos y no recubiertos del sustrato. Como resultará evidente para los expertos en la materia, la carga del catalizador se puede modificar alterando el contenido de sólidos de la suspensión de recubrimiento. Como alternativa, se pueden realizar inmersiones repetidas del sustrato en la suspensión de recubrimiento, seguidas de la retirada de la suspensión en exceso como se ha descrito anteriormente.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Recubrimiento de SCR en un sustrato de filtro de flujo de pared

Se cargó catalizador SCR sobre un núcleo de filtro de cordierita de porosidad del 65 % que medía 2,45 cm diámetro por 7,62 cm de longitud (1 pulgada de diámetro por 3 pulgadas de longitud). De este modo, se mezcló una zeolita de aluminosilicato intercambiada con metal que tenía un polvo de catalizador, es decir, Cu SSZ13, de estructura CHA con agua, y se trituró de manera que el 90 % de las partículas tuviera un diámetro inferior a 5 micrómetros (es decir, $D_{90} < 5 \mu\text{m}$). Se diluyó la suspensión resultante hasta un 24 % de sólidos en peso. Se sumergió el núcleo de filtro en la suspensión hasta que se sumergió por completo, y después se retiró para drenar la suspensión en exceso seguido del soplado con aire comprimido para retirar la suspensión de las paredes. Una vez retirado todo el exceso de suspensión de las paredes y de los canales, se secó la parte bajo aire fluido a 120 °C durante 30 minutos. A continuación, se calcinó la muestra seca en aire estático durante 1 h a 450 °C. La carga de catalizador resultante sobre la parte resultó ser de 74,45 g/l (1,22 g/in³). Se tomaron mediciones de la caída de presión antes y después del recubrimiento usando un banco Superflow. Se midió el flujo a los 10, 15, 20, 25, 30 y 38 cm (4, 6, 8, 10, 12 y 15 pulgadas) de agua antes del recubrimiento y, de nuevo, después del recubrimiento. Se registró la reducción del flujo y luego se calculó la media para dar un único aumento de la contrapresión con un recubrimiento del 9,53 %. Tras el recubrimiento, se envejeció la muestra a 750 °C durante 5 horas bajo un flujo de aire con un 10 % de vapor. Se midió el rendimiento de SCR de la muestra recubierta en un reactor revestido de cuarzo con una alimentación de gas que comprendía NO 500 ppm, NH₃ 500 ppm, H₂O al 5 %, O₂ al 10 % y N₂ en equilibrio. El flujo total de gas que fluyó a través de la muestra resultó ser de 22,5 l, dando lugar a una velocidad espacial de gas por hora de aproximadamente 37.000 h⁻¹. Se ensayó la actividad catalítica de SCR de la muestra estabilizando a 200°C durante 15 minutos y luego midiendo las concentraciones de gas de NO, NO₂, N₂O y NH₃ corriente abajo con un FTIR. A continuación, se tomaron las concentraciones de gas a 250, 300, 350 y 450 °C de la misma manera. Así pues, se registró la conversión del "NO_x" de la muestra como un % de reducción en la concentración de NO en cada punto de temperatura, y se da en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1. Conversión del NO_x de SCR en un filtro de cordierita del 65 % de porosidad

Temperatura	200	250	300	350	450
NO _x	69,2	93,8	95,1	91,1	81,4

Ejemplo 2. Estudio de carga del catalizador de SCR en núcleos de filtro de flujo de pared de cordierita del 65 %

Usando los métodos del Ejemplo 1, se creó una serie de muestras cargando núcleos de filtro de cordierita de porosidad del 65 %, 2,54 cm x 7,62 cm (1 pulgada x 3 pulgadas), con un catalizador SCR de Cu SSZ13 usando diferentes suspensiones de sólidos. Por lo tanto, se usaron suspensiones que contenían del 10 al 35 % de sólidos en peso para crear muestras con una carga de catalizador de 24,41 a 115,15 g/l (de 0,4 a 1,9 g/in³). Se midieron el aumento de la contrapresión y el rendimiento catalítico de SCR para cada una de las muestras. Los resultados de la contrapresión y la conversión del NO_x a 200 °C se representan en la Figura 4 en función de la carga del catalizador para la serie. La Figura 4 muestra el valor mínimo diana de la conversión del NO_x a 200°C del 60 % y un valor máximo diana para el aumento de la contrapresión del 15 % como directrices para las muestras. Teniendo en cuenta estos valores diana, es evidente que a cargas inferiores, el rendimiento catalítico de SCR está por debajo de la diana, mientras que, a altas cargas del catalizador, el aumento de la contrapresión en el recubrimiento está por encima de la diana. El intervalo óptimo de carga del catalizador para el mejor funcionamiento del SCR con la mejor contrapresión se observa así como el recuadro discontinuo.

Ejemplo 3. Estudio de carga del catalizador de SCR en núcleos de filtro de flujo de pared de cordierita del 60 %

Usando los métodos del Ejemplo 1, se creó una serie de muestras cargando núcleos de filtro de cordierita de porosidad del 60 %, 2,54 cm x 7,62 cm (1 pulgada x 3 pulgadas), con un catalizador SCR de Cu SSZ13 usando diferentes suspensiones de sólidos. Por lo tanto, se usaron suspensiones que contenían del 10 al 30 % de sólidos en peso para crear muestras con una carga de catalizador de 24,41 a 134,25 g/l (de 0,4 a 2,2 g/in³). Se midieron el aumento de la contrapresión y el rendimiento catalítico de SCR para cada una de las muestras. Los resultados de la contrapresión y la conversión del NO_x a 200 °C se representan en la Figura 5 en función de la carga del catalizador para la serie. La Figura 5 muestra el valor mínimo diana de la conversión del NO_x a 200°C del 60 % y un valor máximo diana para el aumento de la contrapresión del 15 % como directrices para las muestras. Teniendo en cuenta estos valores diana, es evidente que a cargas inferiores, el rendimiento catalítico de SCR está por debajo de la diana, mientras que, a altas cargas del catalizador, el aumento de la contrapresión en el recubrimiento está por encima de la diana. El intervalo óptimo de carga del catalizador para el mejor funcionamiento del SCR con la mejor contrapresión se observa así con la línea discontinua, y es un intervalo mucho menor que el del Ejemplo 2 anterior. .

Ejemplo 4. Estudio de carga del catalizador de SCR en núcleos de filtro de SiC del 60 %

Usando los métodos del Ejemplo 1, se creó una serie de muestras cargando núcleos de filtro de cordierita de

porosidad del 65 %, 2,54 cm x 7,62 cm (1 pulgada x 3 pulgadas), con un catalizador SCR de Cu SSZ13 usando diferentes suspensiones de sólidos. Por lo tanto, se usaron suspensiones que contenían del 10 al 30 % de sólidos en peso para crear muestras con una carga de catalizador de 20,75 a 128,15 g/l (de 0,34 a 2,1 g/in³). Se midieron el aumento de la contrapresión y el rendimiento catalítico de SCR para cada una de las muestras. Los resultados de la contrapresión y la conversión del NO_x a 200 °C se representan en la Figura 6 en función de la carga del catalizador para la serie. La Figura 6 muestra el valor mínimo diana de la conversión del NO_x a 200°C del 60 % y un valor máximo diana para el aumento de la contrapresión del 15 % como directrices para las muestras. Teniendo en cuenta estos valores diana, es evidente que a cargas inferiores, el rendimiento catalítico de SCR está por debajo de la diana, mientras que, a altas cargas del catalizador, el aumento de la contrapresión en el recubrimiento está por encima de la diana. El intervalo óptimo de carga del catalizador para el mejor funcionamiento del SCR con la mejor contrapresión se observa así con el recuadro discontinuo.

Ejemplo 5. Ensayo de motor de un SCR sobre filtro más sistema SCR corriente abajo

Se cargó un catalizador SCR que comprendía una zeolita beta de Fe en un sustrato de filtro de flujo de pared de cordierita de 23 x 25 cm (9 pulgadas x 10 pulgadas) de nominalmente un 60 % de porosidad usando los métodos del Ejemplo 1. La carga del catalizador SCR fue de 103,7 g/l (1,7 g/in³). Se ensayó el catalizador SCR sobre el filtro (SCRf) más SCR en el sistema de flujo continuo en una celda de ensayo del motor de modo que los gases del motor se dirigieron a través de un DOC seguido por el SCRf y luego el catalizador SCR. El sistema se ensayó a través del ciclo del protocolo de ensayo federal (FTP) convencional. Se midieron las concentraciones de NO, NO₂ y NH₃ antes del SCRf (indicado como las emisiones del motor), después del SCRf y después del SCR (o emisiones de tubo de cola). De este modo, se pudo calcular la conversión del NO_x a través del SCRf y del SCRf más el SCR. Se repitió el ensayo de FTP en una serie de proporciones de NH₃ inyectado/NO_x de salida del motor (NSR) de 0,8 a 1,2. La Figura 7 muestra los resultados de la conversión del NO_x del ciclo acumulado y NH₃ no reaccionado del ciclo acumulado en función de la NSR. La conversión del NO_x sobre el componente SCRf varía del aproximadamente 64 % a una NSR de 0,8 al aproximadamente 75 % a una NSR de 1,2. La conversión del NO_x de la combinación del SCRf y del SCR en el mismo intervalo de NSR es del 68 % al 89 %. Además, el NH₃ no reaccionado del SCRf aumenta de menos de 0,5 g a 4 g durante el ciclo al aumentar la NSR de 0,8 a 1,2, pero el NH₃ no reaccionado del SCRf + SCR va de 0 a aproximadamente 0,25 g en el mismo intervalo. Esto demuestra que la parte de SCRf en sí misma es incapaz de convertir por completo todo el NO_x procedente del motor, pero la combinación de los dos componentes, SCRf más SCR es capaz de eliminar el NO_x hasta niveles aceptables, evitando a la vez más NH₃ no reaccionado.

La referencia a lo largo de la presente memoria descriptiva a "una realización", "ciertas realizaciones" o "una o más realizaciones" significa que un determinado rasgo, estructura, material o característica que se describe en relación con la realización está incluido en al menos una realización de la invención. Así pues, las apariciones de las expresiones tales como "en una o más realizaciones", "en ciertas realizaciones" o "en una realización" en diversos lugares a lo largo de la presente memoria descriptiva no se refieren necesariamente a la misma realización de la invención. Además, los rasgos, las estructuras, los materiales o las características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones. El orden de la descripción del método anterior no debe considerarse limitante, y los métodos pueden usar las operaciones descritas fuera de servicio, o con omisiones o adiciones.

40

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de tratamiento de emisiones para tratar una corriente de gases de escape de un motor que contiene una concentración inicial de NO_x y partículas, proporcionando el sistema una contrapresión del sistema y una conversión del NO_x del sistema, comprendiendo el sistema:
- 5 un inyector reductor;
- un filtro de partículas que comprende un primer catalizador SCR eficaz para la conversión del NO_x dispuesto corriente abajo del inyector reductor y que tiene una carga en el intervalo de 6,1 g/l (0,1 g/in³) y 109,0 g/l (1,8 g/in³) sin catalizadores SCR intervinientes dispuestos entre el motor y el filtro de partículas, en el que el filtro de partículas es un filtro de flujo de pared de panal que comprende una pluralidad de paredes que se extienden en sentido longitudinal, tiene una porosidad del 50 al 80 % y en el que el primer catalizador SCR está situado en las paredes del filtro de partículas; y
- 10 un sustrato de flujo continuo cargado con un segundo catalizador SCR eficaz para la conversión del NO_x dispuesto corriente abajo del filtro de partículas,
- en el que el primer catalizador SCR y el segundo catalizador SCR son diferentes, siendo el primer catalizador SCR operable para la conversión del NO_x a temperaturas de la corriente gaseosa superiores, y siendo el segundo catalizador SCR operable para la conversión del NO_x a temperaturas de la corriente gaseosa inferiores, en el que el segundo catalizador SCR comprende una zeolita que contiene Cu y que tiene la estructura CHA.
- 15 2. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, que comprende además un catalizador de oxidación dispuesto corriente arriba o corriente abajo del filtro de partículas.
- 20 3. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, en el que el primer catalizador SCR está recubierto en una longitud axial del filtro de partículas que es inferior a la longitud axial total del filtro.
4. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, en el que el primer catalizador SCR comprende una zeolita que contiene Cu y que tiene una estructura CHA.
- 25 5. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, en el que el primer catalizador SCR comprende un óxido mixto de V₂O₅, WO₃ y TiO₂.
6. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, en el que el primer catalizador SCR comprende una zeolita dopada con Fe.
7. Un método de tratamiento de una corriente de gases de escape de motor que tiene una concentración inicial de NO_x y que es eficaz para la conversión del NO_x, que comprende:
- 30 definir una ventana de funcionamiento del sistema de gases de escape basándose en una conversión diana mínima del NO_x del sistema y un aumento porcentual diana máximo de la contrapresión del sistema, estando el aumento porcentual de la contrapresión del sistema basado en una comparación entre la contrapresión del sistema asociada con un filtro no cargado con catalizador y la de un sistema con un filtro cargado con catalizador;
- 35 hacer pasar la corriente gaseosa a través de un filtro de partículas dispuesto corriente abajo del motor, estando el filtro de partículas cargado con un primer catalizador SCR eficaz para la conversión del NO_x, teniendo la corriente gaseosa una concentración intermedia de NO_x después de pasar a través del filtro de partículas, en el que no hay ningún catalizador SCR interviniente entre el filtro de partículas y el motor, conteniendo la corriente de gases de escape un agente reductor que comprende uno o más de hidrocarburos, amoníaco, urea y precursores de amoníaco; y
- 40 hacer pasar la corriente gaseosa que tiene la concentración intermedia de NO_x a través de un segundo sustrato cargado con un segundo catalizador SCR dispuesto corriente abajo del filtro de partículas eficaz para la conversión del NO_x, en el que la corriente gaseosa que sale del sistema de tratamiento de emisiones tiene una concentración final de NO_x, y en el que la conversión del NO_x del sistema y la contrapresión del sistema están dentro de la ventana de funcionamiento;
- 45 en el que el segundo sustrato es un sustrato de flujo continuo;
- en el que el filtro de partículas es un filtro de flujo de pared de panal que tiene una porosidad en el intervalo del 50 % al 80 % y tiene una carga de catalizador SCR en el intervalo de 6,1 g/l (0,1 g/in³) y 109,0 g/l (1,8 g/in³), en el que el primer catalizador SCR está situado en las paredes del filtro de partículas y

en el que el primer catalizador SCR y el segundo catalizador SCR son diferentes, siendo el primer catalizador SCR operable para la conversión del NO_x a temperaturas de la corriente gaseosa superiores, y siendo el segundo catalizador SCR operable para la conversión del NO_x a temperaturas de la corriente gaseosa inferiores, en el que el segundo catalizador SCR comprende una zeolita que contiene Cu y que tiene la estructura CHA.

- 5 8. El método de tratamiento de una corriente de gases de escape de motor de la reivindicación 7, en el que la conversión del NO_x mínima del sistema es del 60 % y el aumento porcentual máximo de la contrapresión del sistema es del 25 %.

FIG. 1A

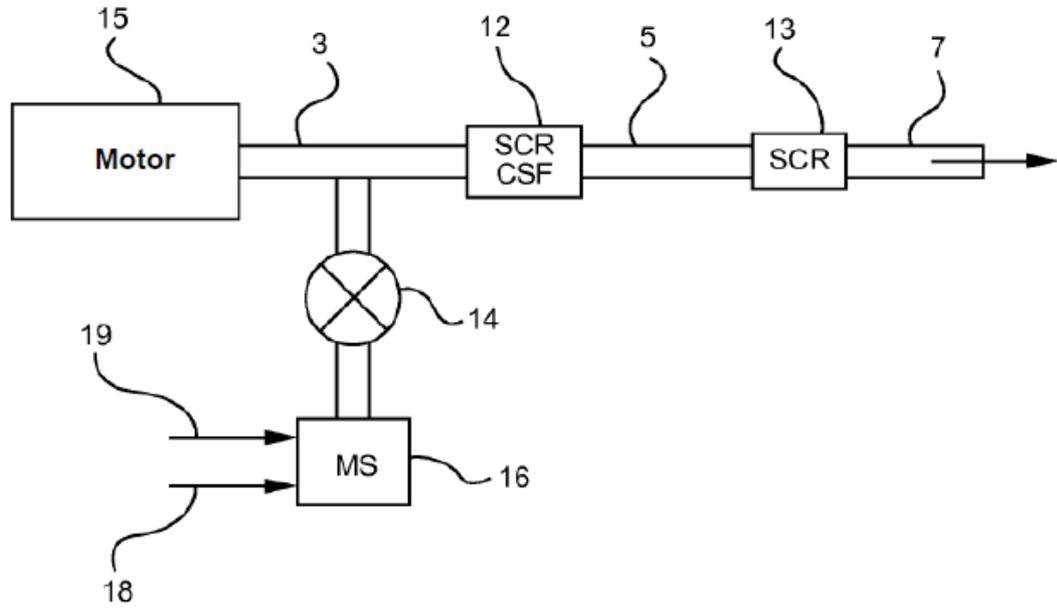


FIG. 1B

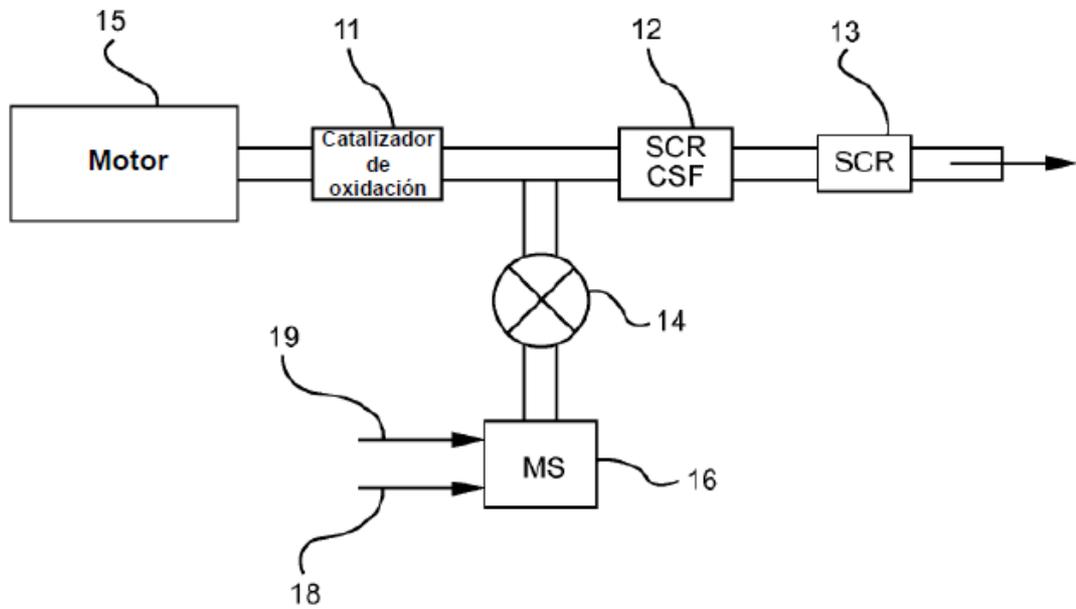


FIG. 2

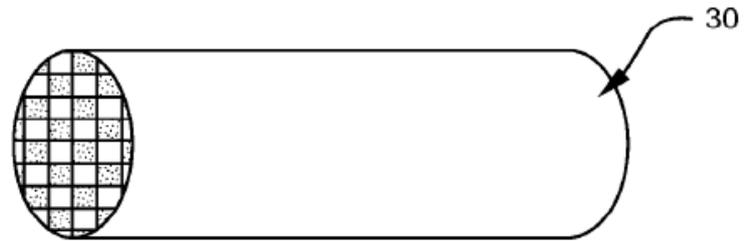


FIG. 3

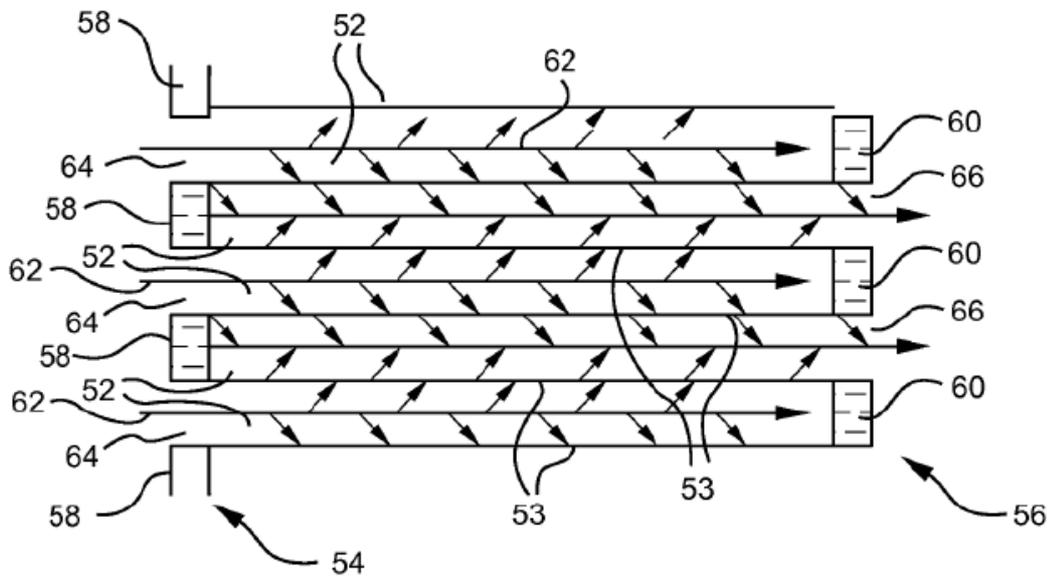


FIG. 4

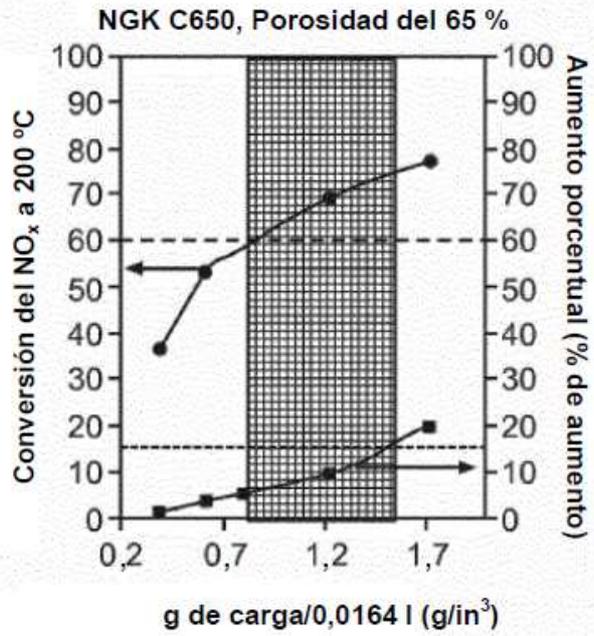


FIG. 5

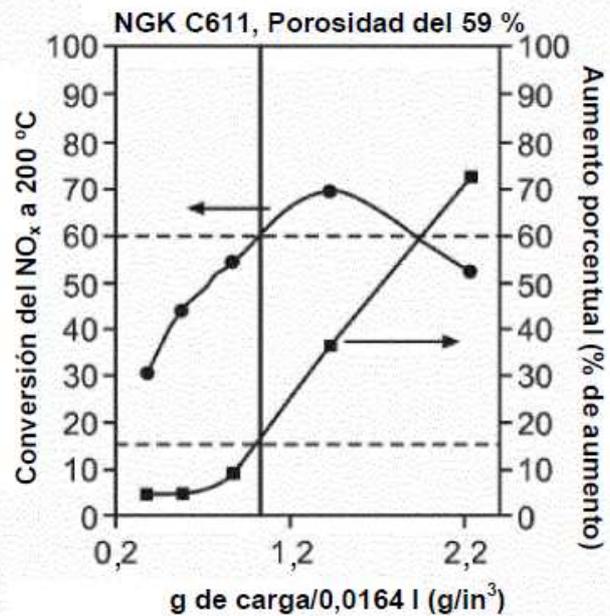


FIG. 6

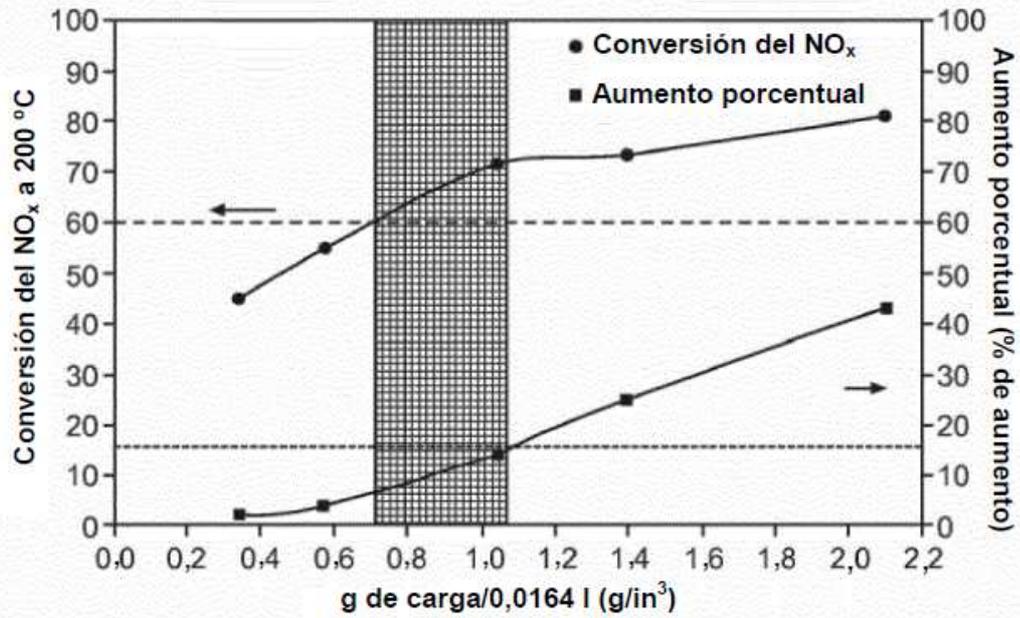


FIG. 7

