

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 462**

51 Int. Cl.:

B01D 53/94	(2006.01)	B01J 29/068	(2006.01)
B01J 23/00	(2006.01)		
B01J 23/42	(2006.01)		
B01J 35/00	(2006.01)		
F01N 3/022	(2006.01)		
F01N 3/035	(2006.01)		
B01J 37/02	(2006.01)		
B01J 23/40	(2006.01)		
B01J 23/63	(2006.01)		
B01J 35/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2005 E 13173273 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2641651**

54 Título: **Filtro de hollín catalizado de presión compensada**

30 Prioridad:

14.09.2004 US 609682 P
02.09.2005 US 218840

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PUNKE, ALFRED HELMUT;
MUELLER, TORSTEN WOLFGANG;
DEEBA, MICHEL;
VOSS, KENNETH EDWIN;
STEGER, JOHN JOSEPH y
LUI, YIU KWAN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 659 462 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

Filtro de hollín catalizado de presión compensada

La presente invención se refiere a un artículo catalizador útil para el tratamiento de los gases de escape de motores diésel.

5 El gas de escape de un motor diésel es una mezcla heterogénea que no solo contiene emisiones gaseosas como monóxido de carbono ("CO"), hidrocarburos sin quemar ("HC") y óxidos de nitrógeno ("NO_x"), sino también materiales en fase condensada (líquidos y sólidos) que constituyen las llamadas partículas o materia en partículas. Los sistemas de tratamiento de las emisiones para los motores diésel deben tratar todos los componentes del gas de escape para satisfacer las normas sobre emisiones establecidas por los distintos organismos reguladores de todo el mundo.

15 Las emisiones de materia en partículas del gas de escape diésel contienen tres principales componentes. Un componente es la fracción carbonácea sólida, seca o fracción hollín. Esta fracción carbonácea seca contribuye a las emisiones del hollín visibles que se asocian generalmente con el gas de escape diésel. Un segundo componente de la materia en partículas es la fracción orgánica soluble ("SOF" por sus siglas en inglés). SOF puede existir en el gas de escape diésel o bien como un vapor o bien como un aerosol (gotitas finas de condensado líquido) dependiendo de la temperatura del gas de escape diésel. Generalmente está presente como líquidos condensados a la temperatura de recogida de partículas normal de 52 °C en el gas de escape diluido, tal como está prescrito según las pruebas de medición normales, como por ejemplo, el Procedimiento de Prueba Federal Transitorio de Estados Unidos de vehículos pesados. Estos líquidos se derivan de dos fuentes: (1) aceite lubricante arrastrado desde las paredes del cilindro del motor cada vez que los pistones suben y bajan; y (2) combustible diésel sin quemar o parcialmente quemado. El tercer componente de la materia en partículas es la llamada fracción sulfato, que está formada por pequeñas cantidades de componentes de azufre presentes en el combustible diésel.

25 Normalmente, los sistemas de escape de los motores diésel están provistos de composiciones de catalizador y los sustratos en los que se disponen dichas composiciones para convertir ciertos componentes del gas de escape, o todos ellos, en componentes inocuos. Por ejemplo, los catalizadores de oxidación que contienen metales del grupo platino, metales básicos, o combinaciones de los mismos, facilitan el tratamiento del gas de escape de los motores diésel al promover la conversión tanto de los hidrocarburos (HC) sin quemar como de los contaminantes gaseosos de monóxido de carbono (CO), así como cierta proporción de la materia en partículas a través de la oxidación de estos contaminantes en dióxido de carbono y agua. Dichos catalizadores se disponen en general sobre varios sustratos (p.ej., flujo de panal a través de sustratos monolíticos) que se colocan en el escape de motores diésel para tratar el gas de escape antes de que salga a la atmósfera. Ciertos catalizadores de oxidación promueven también la oxidación de NO en NO₂.

35 Además del uso de catalizadores de oxidación, los filtros de partículas diésel se utilizan para conseguir una alta reducción de la materia en partículas en los sistemas de tratamiento de emisiones diésel. Las estructuras de filtro conocidas que eliminan la materia en partículas del gas de escape diésel incluyen filtros de flujo de pared en panal, filtros de fibra enrollada o compactada, espumas de celda abierta, filtros de metal sinterizado, etc. Sin embargo, los filtros de flujo de pared cerámicos que se describen a continuación, son los que reciben la mayor atención. Dichos filtros tienen la capacidad de eliminar hasta un 90% de la materia en partículas del gas de escape diésel.

40 Los sustratos cerámicos de filtro de flujo de pared típicos se componen de materiales refractarios, tales como cordierita o carburo de silicio. Los sustratos de flujo de pared son particularmente útiles para filtrar la materia en partículas de los gases de escape de motores diésel. Una construcción habitual consiste en una estructura de panal de multi-pasaje (19) que tiene los extremos de pasajes alternos en los extremos de entrada y salida de la estructura de panal obturados (véase Figura 1). Esta construcción tiene como resultado un patrón de tipo ajedrezado en cada extremo. Los pasajes obturados en el extremo axial de la entrada están abiertos en el extremo axial de la salida. Esto permite que el gas de escape con la materia en partículas suspendida entre en los pasajes de entrada abiertos, fluya a través de las paredes internas porosas y salga a través de los canales que tienen los extremos axiales de salida abiertos. La materia en partículas se filtra de este modo sobre las paredes internas del sustrato. La presión del gas fuerza el gas de escape a través de las paredes porosas estructurales hacia los canales cerrados en el extremo axial aguas arriba y abiertos en el extremo axial aguas abajo. Las partículas que se acumulan aumentarán la contrapresión desde el filtro en el motor. Por lo tanto, es necesario eliminar por quemado de forma continua o periódica las partículas que se acumulan para mantener una contrapresión aceptable.

55 Las composiciones de catalizador depositadas a lo largo de las paredes internas del sustrato de flujo de pared ayudan a regenerar los sustratos del filtro al promover la combustión de la materia en partículas acumulada. La combustión de la materia en partículas acumulada restaura contrapresiones aceptables dentro del sistema de escape. Dichos procesos pueden ser procesos de regeneración pasiva o activa. Ambos procesos utilizan un oxidante como O₂ o NO₂ para quemar la materia en partículas.

Los procesos de regeneración pasiva queman la materia en partículas a temperaturas dentro del intervalo de operación normal del sistema de escape diésel. Preferentemente, el oxidante utilizado en el proceso de regeneración es NO₂, ya que la fracción de hollín se quema a temperaturas mucho más bajas que las que se necesitan cuando O₂ sirve como oxidante. Mientras que O₂ es fácilmente disponible desde la atmósfera, NO₂ puede generarse activamente a través del uso de catalizadores de oxidación aguas arriba que oxidan NO en la corriente de escape.

A pesar de la presencia de las composiciones de catalizador y las disposiciones sobre el uso de NO₂ como oxidante, por lo general se necesitan procesos de regeneración activa para despejar la materia en partículas acumulada y restaurar de contrapresiones aceptables dentro del filtro. La fracción de hollín de la materia en partículas generalmente requiere temperaturas por encima de 500 °C para quemarse en condiciones ricas (pobres) en oxígeno, que son temperaturas más altas que las presentes normalmente en los gases de escape diésel. Los procesos de regeneración activa se inician normalmente alterando la gestión del motor para elevar las temperaturas en la parte frontal del filtro hasta 570-630 °C. Dependiendo del modo de conducción, es posible que se produzca un alto desprendimiento de calor dentro del filtro cuando no es suficiente la refrigeración durante la regeneración (baja velocidad /baja carga o el modo de conducción al ralentí). Dicho desprendimiento de calor puede exceder 800 °C o más dentro del filtro.

En los filtros de flujo de pared revestidos, la exposición a estas altas temperaturas durante los eventos de regeneración acorta la vida útil de las composiciones de catalizador que revisten la longitud del sustrato. Por otra parte, diferentes segmentos a lo largo de la longitud axial del sustrato se ven afectados desproporcionadamente por el proceso de regeneración. El depósito de materia en partículas no es homogéneo a lo largo de toda la longitud del filtro de flujo de pared, acumulándose una mayor proporción de material en partículas en el segmento aguas abajo del filtro. En consecuencia, las temperaturas no se distribuyen homogéneamente en toda la longitud del sustrato, sino que presentan una temperatura máxima en el segmento aguas abajo durante los eventos de regeneración activa. Por lo tanto, la durabilidad de la composición de catalizador a lo largo de segmento aguas abajo limita la vida útil de todo el sustrato de flujo de pared revestido con catalizador.

El alto coste de material asociado a las composiciones que contienen metales del grupo platino incrementa la necesidad de ralentizar o prevenir la degradación de los revestimientos de catalizador como consecuencia de eventos de regeneración activa. Los revestimientos de catalizador dispuestos sobre los filtros de flujo de pared contienen a menudo componentes de metal del grupo platino como componentes de catalizador activos para asegurar conversiones aceptables de las emisiones gaseosas (HC, CO) de los gases de escape diésel en componentes inocuos (p.ej., CO₂, H₂O). Las cargas de dichos componentes se ajustan por lo general para que el sustrato de catalizador satisfaga las regulaciones sobre emisiones incluso después del envejecimiento del catalizador. En consecuencia, son deseables diseños del revestimiento que maximizan la eficiencia y la durabilidad del uso del metal del grupo platino a lo largo del sustrato.

Ciertos diseños de revestimiento convencionales para los sustratos de flujo de pared tienen una distribución homogénea del revestimiento de catalizador a lo largo de toda la longitud axial de las paredes internas. En dichos diseños, normalmente, se ajusta la concentración del metal del grupo platino para satisfacer los requisitos sobre emisiones en las condiciones más rigurosas. En la mayoría de los casos, dichas condiciones se refieren al comportamiento del catalizador después de haber envejecido el catalizador. El coste asociado a la concentración del metal del grupo platino requerida suele estar por encima del deseado.

Otros diseños de revestimiento convencionales para los sustratos de flujo de pared emplean gradientes de concentración de los componentes de metal del grupo platino a lo largo de la longitud axial del sustrato. En dichos diseños, ciertas zonas del catalizador (p.ej., las zonas aguas arriba) tienen una concentración de metales del grupo platino más alta que la zona axial adyacente (p.ej., una zona aguas abajo). Normalmente, las paredes internas de la zona axial en las que se dispone una concentración más alta de componentes de metal del grupo platino tendrán una permeabilidad menor que la zona adyacente que tiene una concentración más baja de los metales del grupo platino debido a una mayor carga de recubrimiento. Una corriente de gas que pasa a lo largo de la longitud del pasaje de entrada se desplazará a través de la pared interna en los segmentos que tienen la permeabilidad más alta. Por tanto, la corriente de gases tenderá a fluir a través de los segmentos de la pared interna que tienen una menor concentración de componentes de metal del grupo platino. Este patrón de flujo diferencial puede tener como resultado una conversión contaminante inadecuada. Por ejemplo, ciertos contaminantes gaseosos, p.ej., hidrocarburos no quemados, requieren el contacto con mayores concentraciones de componentes de metal del grupo platino que los componentes en partículas para conseguir niveles de combustión suficientes. Este requisito se exagera durante las condiciones de operación en las que las temperaturas de escape son más frías, p.ej., el arranque.

En el documento FR 2 849 670 A1 se divulga un filtro de flujo de pared que tiene un revestimiento catalítico en los canales de entrada y un revestimiento catalítico en los canales de salida.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un artículo de escape tal como se expone en la reivindicación 1.

5 El artículo de la presente invención se puede utilizar en un método para tratar una corriente de gases de escape que comprenden hollín, NO_x, CO e hidrocarburos sin quemar para formar una corriente de gas purificada utilizando el filtro de hollín revestido por zonas que se describe en el presente documento. Dicho método incluye el paso de la corriente de gases de escape a través de un filtro de hollín catalizado para eliminar el hollín, NO_x, CO y los hidrocarburos sin quemar y formar así una corriente de gases purificada.

10 La invención se refiere a un artículo de escape que está formado sobre un sustrato de filtro de flujo de pared revestido con catalizador que contiene una zona de entrada y una zona de salida que está aguas debajo de la zona axial de entrada. La zona de entrada contiene una concentración relativamente alta de componente de metal del grupo platino dispuesto en ella en relación con la zona axial de salida. Entre otras cosas, el artículo de escape proporciona una alta conversión de los contaminantes del gas de escape con un coste mínimo total del material del componente de metal del grupo platino. El artículo de escape tiene un sustrato de flujo de pared con un extremo de entrada, un extremo de salida, que tiene una longitud que se extiende entre el extremo de entrada y el extremo de salida y una pluralidad de pasajes definidos por las paredes internas del sustrato de flujo de pared. Algunos de los pasajes tienen una apertura en el extremo de la entrada y están obturados en el extremo de la salida, y algunos pasajes tienen una apertura en el extremo de la salida y están obturados en el extremo de la entrada.

15 Un primer revestimiento de catalizador está dispuesto sobre las paredes internas del sustrato de flujo de pared desde el extremo de salida hasta un primer extremo de revestimiento y se extiende en al menos parte de la longitud del sustrato de flujo de pared. El primer revestimiento de catalizador contiene un primer material compuesto co-formado por ceria-circonia-praseodimio y un primer óxido de metal refractario.

20 Un segundo revestimiento de catalizador está dispuesto en las paredes internas del sustrato de flujo de pared desde el extremo de la entrada hasta el segundo extremo de revestimiento, definiendo de esta forma una zona de entrada. La zona de entrada generalmente no constituye más del 50 % de la longitud del sustrato de flujo de pared y, preferentemente, no constituye más de un 40 % (y más preferentemente no más de un 30 %) de la longitud del sustrato de flujo de pared. El segundo revestimiento de catalizador contiene un segundo componente de metal del grupo platino.

25 Tal como se utiliza en el presente documento, incluyendo en las reivindicaciones, la expresión "segundos componentes del metal del grupo platino" se refiere a metales del grupo platino u óxidos de los mismos que están presentes en el segundo revestimiento de catalizador. De manera similar, el término "primer componente del metal del grupo platino" se refiere a metales del grupo platino u óxidos de los mismos que están presentes en el primer revestimiento de catalizados. Los componentes de metal del grupo platino preferentes para los revestimientos de catalizador tanto primero como segundo incluyen componentes de platino, paladio y rodio.

30 En una realización referente del segundo aspecto, el primer revestimiento de catalizador se extiende en al menos un 80 % de la longitud del sustrato de flujo de pared.

35 En algunas realizaciones, el primer revestimiento de catalizador contiene de 20 a 80 % en peso de un primer material compuesto co-formado de ceria-circonia-praseodimia y de 20 a 80 % en peso del primer óxido de metal refractario. Preferentemente, el primer revestimiento de catalizador contiene de 40 a 60 % en peso del primer material compuesto co-formado de ceria-circonia-praseodimio; y de 40 a 60 % en peso del primer óxido de metal refractario. Normalmente, el primer material compuesto co-formado de ceria-circonia-praseodimio contiene de 40 a 80 % en peso ceria, de 5 a 25 % en peso de circonia y de 10 a 50 % en peso praseodimio.

40 El primer revestimiento de catalizador puede contener opcionalmente un primer componente de metal del grupo platino en algunas realizaciones de la invención. Cuando está presente el sustrato de flujo de pared contiene de 0,00353 a 0,353 g/l (0,1 a 10 g/ft³) del primer componente de metal del grupo platino. Un primer componente de metal del grupo platino preferente es un primer componente platino.

45 Normalmente, el primer óxido de metal refractario se selecciona del grupo que consiste en alúmina, circonia, sílice, titanía, sílice-alúmina, zeolitas, óxido de magnesio, óxido de hafnio, óxido de lantano, óxido de itrio y combinaciones de los mismos. En una realización preferente del segundo aspecto, el primer óxido de metal refractario es gamma alúmina que tiene un área superficial BET de al menos 10 m²/g. El segundo componente de metal del grupo platino está presente normalmente en la zona de entrada a una concentración comprendida entre 0,353 y 8.825 g/l (de 10 a 250 g/ft³). En una realización preferente, el segundo componente de metal del grupo platino está presente en la zona de entrada a una concentración comprendida entre 0,8825 y 7.06 g/l (de 25 a 200 g/ft³). El segundo componente de metal del grupo platino se selecciona normalmente del grupo que consiste en componentes platino, paladio y rodio.

Dichos componentes de metal se pueden emplear asimismo combinando unos con otros. En una realización preferente, el segundo metal del grupo platino es un segundo componente platino.

5 Generalmente, el segundo revestimiento de catalizador contiene además un segundo óxido de metal refractario seleccionado del grupo que consiste en alúmina, circonia, sílice, titania, sílice-alúmina, zeolitas, óxido de magnesio, óxido de hafnio, óxido lantano y óxido de itrio. Un segundo óxido de metal refractario preferente es gamma alúmina que tiene un área superficial BET de al menos 10 m²/g. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el segundo componente de metal del grupo platino está soportado sobre gamma alúmina.

10 En algunas realizaciones, el segundo revestimiento de catalizador contiene también un segundo material compuesto co-formado de ceria-circonia-praseodimio. Generalmente, el segundo revestimiento de catalizador contiene de 20 a 80 % en peso del segundo material compuesto co-formado de ceria-circonia-praseodimio; y de 20 a 80 % en peso del segundo óxido de metal refractario. Preferentemente, el segundo revestimiento de catalizador contiene de 40 a 60 % en peso del segundo material compuesto co-formado de ceria-circonia-praseodimio; y de 40 a 60 % en peso del segundo óxido de metal refractario. El segundo material compuesto co-formado de ceria-circonia-praseodimio generalmente contiene de 40 a 80 % en peso ceria, de 5 a 25 % en peso de circonia y de 10 a 50 % en peso praseodimio.

20 En una realización preferente, un primer revestimiento de catalizador está dispuesto en las paredes internas del sustrato de flujo de pared desde el extremo de salida hasta un primer extremo del revestimiento y se extiende al menos en un 80% de la longitud del sustrato de flujo de pared. El primer revestimiento de catalizador contiene un primer material compuesto co-formado de ceria-circonia-praseodimio and, preferentemente de 20 a 80 % en peso de un primer componente de alúmina.

Un segundo revestimiento de catalizador está dispuesto en las paredes internas del sustrato de flujo de pared desde el extremo de entrada hasta un segundo extremo del revestimiento, definiendo así una zona de entrada. La zona de entrada no constituye más de un 50 % de la longitud del sustrato de flujo de pared. El segundo revestimiento de catalizador contiene un segundo componente de metal del grupo platino.

25 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 presenta una vista en perspectiva de un sustrato de filtro de flujo de pared (10).

La Figura 2 presenta una realización del sustrato de flujo de pared de la invención (10) visto en un segmento transversal de un primer revestimiento de entrada y un revestimiento de salida.

30 La Figura 3 presenta una realización del sustrato de flujo de pared de la invención (10A) visto en un segmento transversal que tiene un primer revestimiento de entrada, un segundo revestimiento de entrada y un revestimiento de salida.

La Figura 4 presenta una representación gráfica de un procedimiento de regeneración de carga de hollín.

Definiciones

35 Para los fines de la presente solicitud, los siguientes términos tienen los significados correspondientes que se indican a continuación.

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

40 "Área superficial BET" tiene el significado habitual, de modo que se refiere al método de Brunauer, Emmett, Teller para determinar un área superficial por absorción de N₂. A no ser que se especifique de otro modo, todas las referencias en el presente documento al área superficial de los componentes de soporte de catalizador u otros componentes de catalizador significan área superficial de BET.

45 "Forma en masa" cuando se utiliza para describir una forma física de un material (p.ej., ceria) significa que el material está presente como partículas separadas que pueden ser de hasta 1 o 15 micrómetros de diámetro o más pequeñas, en contraposición a haberse dispersado en solución en otro material como gamma alúmina. A modo de ejemplo, en algunas realizaciones de la invención, las partículas de ceria se mezclan con partículas de gamma alúmina de manera que está presente ceria en masa, en contraposición, por ejemplo, a la impregnación de las partículas de alúmina con soluciones acuosas de precursores de ceria que se convierten tras la calcinación en ceria dispuesta sobre las partículas de alúmina.

“Aguas abajo” y “aguas arriba”, cuando se utilizan para describir zonas del catalizador, se refieren a las posiciones relativas tal como se perciben en dirección del flujo de la corriente de gas de escape. “Primer componente de metal del grupo platino de entrada” se refiere a los metales de grupo platino u óxidos de los mismos que están presentes en el primer revestimiento de entrada. De manera similar, “segundo componente de metal del grupo platino de entrada” se refiere a metales del grupo platino u óxidos de los mismos que están presentes en el segundo revestimiento de entrada y “componentes de metal del grupo platino de salida” se refiere a metales del grupo platino u óxidos de los mismos que están presentes en el revestimiento de salida.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un filtro de hollín catalizado formado sobre un sustrato de filtro de flujo de pared. El sustrato de filtro de flujo de pared tiene paredes internas revestidas con composiciones de catalizador. El filtro de hollín mantiene un flujo homogéneo de los gases de escape a través de las paredes internas del sustrato a lo largo de la longitud del filtro. Gracias al diseño del revestimiento del filtro de hollín y la selección de composiciones depositados a lo largo de su longitud, se aumenta tanto la eficiencia como la durabilidad de la función catalítica con respecto a los filtros de hollín catalizados de diseño convencional.

El filtro de hollín catalizado proporciona una función integrada para tratar simultáneamente los componentes gaseosos del escape (p.ej., CO y HC) y el material en partículas de depositado en el filtro. Gracias al diseño del revestimiento, el filtro de hollín mantiene la capacidad de catalizar la combustión de los contaminantes gaseosos incluso después del envejecimiento del catalizador.

En la Figura 2 se muestra una realización del filtro de hollín catalizado (10) de la invención en un segmento transversal. Un sustrato de flujo de pared tiene paredes internas (1) que definen una pluralidad de pasajes (2a, 2b). Hay pasajes de entrada (2a) y pasajes de salida (2b) que se extienden normalmente a lo largo de la longitud del sustrato. El sustrato está formado de manera que los pasajes de entrada tienen una apertura en el extremo de entrada (3) y están cerrados en el extremo de salida (4). Los pasajes de salida están cerrados en el extremo de la entrada del sustrato y están abiertos en el extremo de salida del sustrato. Las paredes internas del sustrato del sustrato son porosas para permitir que el gas de escape las atraviese.

Hay depositado sobre las paredes internas de los pasajes de entrada un primer revestimiento de entrada (5) que se extiende desde el extremo de entrada del sustrato hasta el primer extremo de entrada del revestimiento de entrada (5a) para definir una primera longitud de revestimiento de entrada. La primera longitud de revestimiento de entrada no constituye más de un 50 % de la longitud axial del sustrato.

Hay depositada sobre las paredes internas de los pasajes de salida un revestimiento de salida (6) que se extiende desde el extremo de salida del sustrato hasta el extremo de salida del revestimiento (6a) para definir una longitud de salida del revestimiento. La longitud de salida del revestimiento es menos que la longitud axial del sustrato.

La suma de las longitudes del primer revestimiento de entrada y el revestimiento de salida es sustancialmente igual a la longitud axial del sustrato. Tal como se utiliza en el presente documento, incluyendo las reivindicaciones, al comparar la suma de las longitudes del revestimiento con la longitud axial del sustrato, el término “sustancialmente igual” significa que las longitudes comparativas están dentro de un 5 % una de otra.

Las longitudes del primer revestimiento de entrada y el revestimiento de salida dividen el sustrato en dos zonas axiales. La primera longitud del revestimiento de entrada define una zona aguas arriba (7) y la longitud del revestimiento de salida define una zona aguas abajo (S) a lo largo de la longitud axial del sustrato.

Cuando está en funcionamiento, entra una corriente de escape que contiene contaminantes gaseosos y materia en partículas en el sustrato a través de los canales de entrada. La corriente de escape avanza a lo largo de la longitud axial del sustrato, en la que pasa de la zona aguas arriba a la zona aguas abajo. Dado que los pasajes de entrada están bloqueados, la corriente de escape debe pasar las paredes internas del sustrato revestidas con catalizador. Tanto el revestimiento de catalizador como las paredes internas del sustrato son porosas para que el componente gaseoso de la corriente pueda atravesar los revestimientos y las paredes internas hacia los pasajes de salida. Sin embargo, las partículas quedan depositadas en las paredes internas del sustrato y de esta forma se eliminan de la corriente de escape. La corriente de gas filtrada que pasa a través del pasaje de salida sale del sustrato a través del extremo de salida donde los pasajes de salida están abiertos en el extremo de salida.

En una realización alternativa del filtro de hollín catalizado, el sustrato de filtro de flujo de pared (10A) contiene un segundo revestimiento de entrada (9) interpuesto entre las paredes de entrada y el primer revestimiento de entrada (véase Figura 3). El segundo revestimiento de entrada está dispuesto sobre las paredes internas (1) de los pasajes de entrada (2a) y se extiende desde el extremo de entrada 3 hasta el extremo de salida 4 del sustrato. Las paredes internas de los pasajes de entrada también contienen el primer revestimiento de entrada 5, que, en esta realización, se superpone y se adhiere al segundo revestimiento de entrada. El primer revestimiento de entrada se extiende

desde el extremo de entrada 4 del sustrato hasta un primer extremo de entrada del revestimiento (5a) para definir una primera longitud del revestimiento de entrada. También en este caso, la primera longitud de revestimiento de entrada es inferior a la longitud axial del sustrato. Por ejemplo, la primera longitud del revestimiento de entrada puede constituir de 30 a 70 % de la longitud axial del sustrato y constituye preferentemente de 40 a 60 % de la longitud axial del sustrato.

Sobre las paredes internas de los pasajes de salida (2b) está dispuesto el revestimiento de salida (6) que se extiende desde el extremo de salida 4 del sustrato hasta un extremo de salida del revestimiento(6a) para definir una longitud del revestimiento de salida. También en este caso, la longitud del revestimiento de salida es inferior a la longitud axial del sustrato. Por ejemplo, la primera longitud del revestimiento de entrada puede constituir entre un 20 y 80 % de la longitud axial del sustrato. Preferentemente, la primera longitud del revestimiento de entrada constituye entre 30 y 70%, y más preferentemente, entre 40 y 60 % de la longitud axial del sustrato.

La suma de las longitudes del primer revestimiento de entrada y el revestimiento de salida es sustancialmente igual a la longitud axial del sustrato. Las longitudes del primer revestimiento de entrada y el revestimiento de salida dividen el sustrato en dos zonas axiales. La primera longitud del revestimiento de entrada define una zona aguas arriba (7) y la longitud del revestimiento de salida define una zona aguas abajo (8) a lo largo de la longitud axial del sustrato.

Los autores de la invención han observado que ciertas características del diseño de revestimiento empleadas en el artículo de la invención mejoran el rendimiento y la durabilidad frente a los contaminantes en general. En primer lugar, se ajusta la permeabilidad de la composición del primer revestimiento de entrada y la composición del revestimiento de salida para asegurar una permeabilidad homogénea en las paredes internas a lo largo de la longitud axial del sustrato. En segundo lugar, el revestimiento de catalizador se selecciona para que quede dispuesto en la zona aguas arriba del sustrato de flujo de pared un componente de metal del grupo platino suficientemente alto.

Dos aspectos del diseño del revestimiento de la invención aseguran que el sustrato revestido mantiene una permeabilidad homogénea para cualquier segmento de la pared interna del sustrato. Estos aspectos incluyen la longitud y la permeabilidad de los revestimientos de entrada y de salida.

En primer lugar, la suma de las longitudes del revestimiento de entrada y de salida es sustancialmente igual a la longitud axial del sustrato en el filtro de hollín de la invención. Un control cuidadoso de las longitudes del primer revestimiento de entrada y de salida minimiza el riesgo de caídas de presión desiguales a través de los diferentes segmentos de la pared interna a lo largo de la longitud del sustrato. Por ejemplo, cuando un segmento de la pared interna tiene un mayor nivel de revestimiento de catalizador que los segmentos adyacentes, cabría esperar mayor caída de presión en el segmento de pared con el nivel de revestimiento mayor.

En segundo lugar, se ajusta la permeabilidad del revestimiento de salida para que sea igual a la permeabilidad del revestimiento de entrada. Se pueden utilizar al menos dos parámetros para ajustar la permeabilidad de revestimiento. Es posible ajustar la carga de recubrimiento de la composición de salida para que coincida con la carga de recubrimiento del revestimiento de entrada. Generalmente, el primer revestimiento de entrada y de salida está presente sobre el sustrato de flujo de pared en la relación de carga de recubrimiento de 0,5 a 1,5 entre el primer revestimiento de entrada y el revestimiento de salida. Más preferentemente, la relación entre el primer revestimiento de entrada / revestimiento de salida es de 0,75 a 1,25, por ejemplo aproximadamente 1,0,

Asimismo, es posible ajustar el tamaño de partícula del revestimiento de salida para que coincida la permeabilidad de los primeros revestimientos de entrada y de salida. Por ejemplo, un tamaño de partícula más pequeño (p.ej., el tamaño de partícula del soporte de catalizador) conlleva una menor permeabilidad cuando la composición se dispone como revestimiento sobre las paredes internas del sustrato. Generalmente, los soportes de óxido de metal refractario utilizados en los revestimientos de entrada y salida se muelen para que un 95 % de las partículas tengan un diámetro de < 5 micrómetros, preferentemente, < 3 micrómetros.

La optimización apropiada de estos parámetros permite diseñar un filtro de hollín que mantiene un flujo homogéneo de los gases de escape a través de las paredes internas del sustrato a lo largo de la longitud axial del filtro. A modo de ejemplo, cuando se ha revestido el filtro de hollín con un primer revestimiento de entrada y de salida que tiene cargas de recubrimiento equivalentes (p.ej., 0,061 g/cm³ (1,0 g/in³) cada uno), el tamaño de partícula de los soportes de metal de óxido refractario del primer revestimiento tanto de entrada como de salida deberá ser aproximadamente el mismo, p.ej., para que los diámetros de partícula de los soportes en el revestimiento de entrada y salida estén dentro de aproximadamente un 20 % y, más preferentemente aproximadamente 10 % entre sí.

Los revestimientos de catalizador dispuestos en las paredes internas del sustrato sirven para tratar los componentes gaseosos y en partículas cuando la corriente de escape pasa y atraviesa los revestimientos.

Normalmente, el componente gaseoso de una corriente de escape de un motor de combustión pobre (p.ej., un motor diésel) contiene hidrocarburos sin quemar gaseosos, monóxido de carbono y NO. Los revestimientos de catalizador promueven la oxidación de hidrocarburos sin quemar y monóxido de carbono en dióxido de carbono y agua. Los revestimientos de catalizador, especialmente, los que contienen componentes de metal del grupo platino, también promueven la oxidación de NO en NO₂.

Los revestimientos de catalizador también promueven la oxidación del componente en partículas de la corriente de escape y, en virtud de ello, facilitan la regeneración del sustrato. La materia en partículas se deposita en las paredes internas del sustrato, en las que entra en contacto el catalizador dispuesto sobre las paredes internas. El contacto entre la materia en partículas y la composición de catalizador facilita la combustión de la materia en partículas y la regeneración del filtro.

En una realización preferente de la invención, el tratamiento de los componentes gaseosos y la materia en partículas se segrega al menos parcialmente entre las zonas aguas arriba y aguas abajo del sustrato. La segregación de la reacción se consigue disponiendo una concentración de metal del grupo platino mayor en la zona aguas arriba que en la zona aguas abajo del sustrato. Preferentemente, hay al menos 60 % de componentes de metal del grupo platino en la zona aguas arriba. Por ejemplo, puede haber un 70 % o más de componentes de metal del grupo platino concentrado en la zona aguas arriba. Generalmente, hay de 0,353 a 8,825 g/l (10 a 250 g/ft³) de componente de metal del grupo platino en la zona aguas arriba. Por ejemplo, puede haber de 3,18 a 6 g/l (90 a 170 g/ft³) y preferentemente de 4,24 a 5,65 g/l (120 a 160 g/ft³) de componente de metal del grupo platino en la zona aguas arriba.

En la realización de la invención ilustrada en la Figura 2, el primer revestimiento de entrada contiene al menos un primer (meta) componente del grupo platino de entrada y el revestimiento de salida contiene opcionalmente un componente de metal de grupo platino de salida. En la realización ilustrada en la Figura 3, el primer revestimiento de entrada contiene un primer componente de metal del grupo platino y el segundo revestimiento de entrada contiene opcionalmente un segundo componente de metal del grupo platino de entrada.

El hecho de disponer una mayor concentración de metal del grupo platino en la zona aguas arriba del sustrato mejora la eficiencia del uso del metal del grupo platino y da cabida a que el sustrato mantenga su función catalítica incluso tras múltiples ciclos de regeneración.

En realizaciones preferentes, el hecho de disponer concentraciones más altas de los componentes de metal del grupo platino en la zona aguas arriba que en la zona aguas abajo mejora el rendimiento de las conversiones del componente gaseoso. Generalmente, son necesarias concentraciones de metal del grupo platino más altas para satisfacer las metas sobre emisiones de los componentes gaseosos de la corriente de escape con respecto a las necesarias para satisfacer las normas para los componentes en partículas. La presencia del revestimiento de salida en el filtro de hollín de la invención asegura que una significativa proporción de los componentes gaseosos pasan a través de las paredes internas de la zona aguas arriba del sustrato, en la que está dispuesta una mayor concentración de metal del grupo platino. Concretamente, el revestimiento de salida compensa la mayor caída de presión a través de las paredes internas en la zona aguas arriba gracias a la mayor carga de recubrimiento asociada con concentraciones de metal del grupo platino más altas.

El hecho de disponer altas concentraciones del metal del grupo platino en la zona aguas arriba también favorece la combustión del hollín y la regeneración del filtro. Los componentes de metal del grupo platino promueven la oxidación de NO en NO₂ y, en virtud de ello, aumentan la concentración de NO₂ en la corriente de escape. Son deseables concentraciones de NO₂ más altas ya que NO₂ funciona como un potente oxidante que se puede utilizar para quemar el hollín atrapado en las paredes internas del sustrato. En particular, cuando NO₂ funciona como oxidante, la fracción de hollín de la materia en partículas puede quemarse a temperaturas más bajas que las requeridas que cuando O₂ sirve como oxidante. La generación de mayores concentraciones de NO₂ en la zona aguas arriba del sustrato permite que NO₂ fluya hacia el extremo de salida del sustrato y se pueda utilizar para quemar el hollín depositado en la zona aguas abajo, en la que se recogen las proporciones de hollín más altas.

La zona aguas abajo tiene una concentración de metal del grupo platino relativamente más baja que la zona de aguas arriba ya que, normalmente, se necesita una concentración más baja para quemar el componente en partículas del escape. Tal como se ha descrito, se recogen y se queman mayores proporciones de materia en partículas en la zona aguas abajo del filtro de hollín que en la zona aguas arriba.

El diseño de revestimiento permite que el filtro de hollín mantenga su función catalítica incluso tras múltiples ciclos de regeneración. Sin pretender vincularse a ninguna teoría en concreto, los autores de la solicitud creen que el diseño de revestimiento es muy idóneo para acomodar la distribución de temperatura asociada con la regeneración del filtro de hollín. Están presentes temperaturas altas asociadas con la regeneración, p.ej., >800 °C, principalmente en la zona aguas abajo del sustrato en la que se recoge la proporción más alta de materia en partículas. Dichas temperaturas altas tienen un efecto perjudicial en la actividad catalítica de los catalizadores que contienen metal del grupo platino. Sin embargo, dado que se dispone una menor concentración de metal del grupo platino en la parte

posterior del sustrato a diferencia de la concentración más alta en la parte frontal, la mayor parte de los componentes de metal del grupo platino permanece comparativamente sin estar expuesta al calor superior asociado con el quemado de hollín. Por lo tanto, el diseño del revestimiento preserva actividad catalítica de los componentes de metal de platino dispuestos en la zona aguas arriba del sustrato.

- 5 El revestimiento de salida realiza al menos tres funciones catalíticas. En primer lugar el revestimiento de salida realiza una función de equilibrio de la presión. Es decir, los aumentos de presión a través de las paredes internas en la zona aguas arriba causada por el depósito del primer revestimiento de entrada son compensados por el depósito de revestimiento de salida en las paredes internas de la zona aguas abajo. En segundo lugar, el revestimiento de la capa exterior promueve la oxidación de los contaminantes gaseosos (p.ej. CO e hidrocarburos sin quemar) que se abren paso hacia los canales de salida. En particular, los revestimientos de salida que contienen componentes de metal del grupo platino favorecen esta función. Finalmente, el calor generado de las reacciones promovidas por el revestimiento de salida sirve para calentar la zona de salida del sustrato para ayudar a la combustión del hollín.

- 15 Cada uno de los revestimientos del sustrato de flujo de pared se forma a partir de composiciones de recubrimiento que contienen uno o más óxidos de metal refractarios de alta área superficial, p.ej., alúmina de alta área superficial. Es posible incluir otros aditivos, como por ejemplo aglutinantes y estabilizantes, en la composición. Cuando se aplican las composiciones como revestimientos al sustrato, las proporciones de ingredientes se expresan convencionalmente como gramos de material por cm³ (pulgada cúbica) de sustrato revestido (es decir, el volumen del sustrato que se reviste con la composición indicada y no necesariamente el volumen total del sustrato) ya que esta medida se acomoda a los diferentes tamaños de celda de pasaje del flujo de gas en diferentes sustratos monolíticos. Pueden disponerse los revestimientos como un revestimiento fino sobre la superficie de las paredes internas y/o pueden impregnar las paredes porosas en cierto grado.

- 20 Los revestimientos que contiene componente de catalizador ("revestimientos de catalizador") tienen normalmente uno o más componentes de metal del grupo platino soportados sobre óxidos de metal refractarios de alta área superficial. En el caso de los componentes de metal del grupo platino, las proporciones de estos componentes depositados se expresan habitualmente como gramos de material por litro (pie cúbico) de sustrato revestido. En los catalizadores preferentes, el peso de los componentes de metal del grupo platino citados en el presente documento es sobre la base del peso del metal. Los componentes de metal del grupo platino preferentes incluyen componentes de platino, paladio, rodio e iridio.

- 25 Los componentes de metal del grupo platino pueden estar dispersados sobre los óxidos de metal refractarios de alta área superficial por impregnación con precursores de metal del grupo platino dispersables en agua o hidrosolubles, seguido de etapas de secado y fijación. Entre los precursores de metal del grupo platino adecuados se incluyen cloruro de platino y potasio, tiocianato de platino y amonio, hidróxido de platino aminosolubilizado, ácido cloroplatinico, nitrato de paladio, cloruro de rodio, nitrato de rodio, cloruro de hexamina rodio y similares. Otros precursores de metal del grupo platino adecuados se pondrán de manifiesto para las personas especializadas en la técnica. Los componentes impregnados pueden secarse después con el metal del grupo platino sobre ellos. La fijación puede llevarse a cabo por calcinaciones o por tratamiento con ácido acético o a través de otro medio conocido, para proporcionar una forma insoluble del metal del grupo platino. Durante las calcinaciones, o al menos durante la fase inicial del catalizador, dichos compuestos, si están presentes, se convierten al metal del grupo platino elemental catalíticamente activo, o su óxido, (es decir, el componente de metal del grupo platino).

- 30 Los óxidos de metal refractarios útiles que funcionan también como soportes de catalizador en el revestimiento de entrada y de salida pueden ser iguales o diferentes. Los óxidos refractarios se seleccionan entre materiales como óxidos de aluminio, titanio, silicio, circonio, metales de tierras raras y combinaciones de los mismos. Los óxidos de metal refractarios preferentes son compuestos activados seleccionados del grupo que consiste en alúmina, sílice, sílice-alúmina (en la que sílice comprende de 0,5 a 10 % en peso del soporte), alumino-silicatos (que pueden ser amorfos o cristalinos), alúmina-circonia, alúmina-cromia y alúmina- óxidos de metal de tierras raras (p.ej., alúmina-ceria), titania, titania-sílice, titania-circonia y titania-alúmina.

- 35 En una realización preferente, el óxido de metal refractario comprende preferentemente sustancialmente alúmina que incluye preferentemente los miembros de la familia gamma alúmina o alúmina activada, como por ejemplo gamma y eta alúminas, y: si está presente, una cantidad menor de otro óxido de metal refractario, p.ej., aproximadamente hasta un 20 por ciento en peso. Preferentemente, la alúmina activada tiene un área superficial específica de 60 a 300 m²/g.

- 40 En otras realizaciones preferentes, los revestimientos de entrada y salida están formados preferentemente de recubrimientos que contienen uno o más óxidos de metal de tierras raras. Los óxidos de metal de tierras raras se seleccionan entre uno o más óxidos de cerio, praseodimio, lantano, neodimio y samario. Sobre todo preferentemente, el óxido de metal de tierras raras incluye un compuesto de cerio o praseodimio, siendo sobre todo preferente que el óxido de metal de tierras raras sea óxido de cerio (ceria). Los soportes de óxido de metal de tierras raras se incluyen normalmente en los revestimientos en una concentración de hasta 0,091 g/cm³ (1,5 g/in³). Preferentemente, se incluyen dichos componentes en los revestimientos en una concentración de 0,012 a 0,061

g/cm³ (0,2 a 1,0 g/in³).

5 El óxido de metal de tierras raras se incluye preferentemente en la composición de recubrimiento como masa. Como masa significa que la composición está en forma sólida, preferentemente en forma de partículas finas, más preferentemente, que tiene una distribución del tamaño de partículas para que al menos aproximadamente 95 % en peso de las partículas tenga normalmente un diámetro comprendido entre 0,1 y 5,0 micrómetros, y preferentemente por debajo de 3 micrómetros. Se remite a la explicación sobre partículas en masa expuesta en las patentes estadounidenses Nos. 4.714.694 y 5.057.483.

10 En algunas realizaciones, el soporte de óxido de metal de tierras raras puede utilizarse con otro óxido de metal refractario como composición compuesta co-formada. La composición es una mezcla que se caracteriza por ser un material compuesto que puede ser o no una verdadera solución sólida. El material compuesto está formado preferentemente con circonia. Una composición particularmente preferente es un material compuesto de ceria-circonia co-precipitado que contiene al menos 10 por ciento en peso de ceria, y al menos 60 por ciento en peso de circonia. Preferentemente, el material compuesto co-formado contiene al menos 70 por ciento en peso de circonia. Asimismo, es posible usar un material compuesto de ceria-circonia poroso con un volumen de poro de aproximadamente 0,3 a 1 cc/g.

La composición puede contener opcionalmente, además de ceria y circonia, uno o más entre lantana, neodimia, praseodimio, itria o mezclas de los mismos. Otro soporte de material compuesto que contiene óxido de metal de tierras raras es un material compuesto que contiene aproximadamente 5-20 % en peso de ceria, 5-30 % en peso de circonia, 1-10 % en peso de praseodimio y 50-80 % en peso de alúmina.

20 Cuando está presente, el material compuesto co formado de óxido de metal de tierras raras - óxido de metal refractario – está presente a una concentración comprendida entre 0,006 y 0,091 g/cm³ (0,10 g/in³ – 1,5 g/in³).

25 En ciertas realizaciones, el óxido de metal refractario está formado de materiales de estructura nanométrica. Dichos materiales tienen un pequeño tamaño de partícula, es decir, normalmente, tienen un diámetro de partícula de 0,1 micrómetros o menos. Los materiales de estructura nanométrica incluyen por ejemplo, nano-alúmina, nano-sílice-alúmina y nano-ceria-circonia. Los materiales de estructura nanométrica incluyen también zeolita en nano-cristales, como por ejemplo nano-β-zeolita, nano-γ-zeolita y nano-ZSM-5 zeolita. Los materiales de estructura nanométrica pueden ser especialmente útiles para ajustar las características de flujo de segmentos del sustrato de las paredes internas del flujo de pared utilizando cargas de recubrimiento mínimas gracias al pequeño tamaño de partícula de los materiales.

30 En algunas realizaciones, los componentes del meta del grupo platino pueden estar también dispersados (completa o parcialmente) en el soporte de zeolita. Además de servir como soporte para los componentes de metal del grupo platino, el componente de zeolita, cuando se incorpora tal como se ha descrito, es capaz de atrapar los hidrocarburos sin quemar, que podrían si no escaparse sin el tratamiento de los catalizadores durante los períodos en los que el gas de escape es relativamente frío. Se cree que los hidrocarburos atrapados se oxidan dentro de la zeolita o se liberan desde la zeolita únicamente cuando la temperatura de la composición de catalizador es lo suficientemente alta como para catalizar eficazmente la oxidación de los hidrocarburos atrapados, o ambos.

35 El componente de zeolita puede ser por ejemplo una zeolita seleccionada del grupo que consiste en Beta zeolita, Y-zeolita, pentasil (p.ej., ZSM-5), mordenita y mezclas de las mismas. Cuando se utiliza la zeolita de la invención, normalmente está dopada, p.ej., con intercambio de iones o impregnación con una especie con contenido en metal neutro o ion seleccionado del grupo que consiste en uno o más entre hidrógeno, platino, rodio, paladio, iridio, cobre, hierro, níquel, cromo y vanadio. Preferentemente, el componente de zeolita está dopado con uno entre platino y hierro, o ambos.

45 El término “dopado” utilizado para referirse a una zeolita que ha sido dopada con un metal o hidrógeno significa que la fracción de metal o hidrógeno se incorpora dentro de los poros de la zeolita, tal como se distingue porque se dispersa en la superficie de la zeolita pero no en ningún grado significativo dentro de los poros de la zeolita. El dopaje de una zeolita se lleva a cabo preferentemente a través de técnicas de intercambio de iones conocidas en las que se lava por descarga la zeolita de forma repetida con una solución que contiene cationes metálicos (o un ácido para proporcionar iones hidrógeno), o se inundan los poros de zeolita con dicha solución. Sin embargo, los términos definidos incluyen cualquier técnica adecuada para incorporar una fracción catalítica, p.ej. uno o más metales como especies que contienen metal neutro o ion o iones de hidrógeno, dentro de los poros de la zeolita, especialmente por intercambio o reemplazamiento de cationes de la zeolita. En la patente estadounidense No. 6.274.107 se describen por ejemplo métodos para dopar la zeolita

55 Normalmente, para los fines de la invención, el componente de zeolita se utiliza mezclado con un soporte de óxido de metal refractario (p.ej., sílice alúmina y/o ceria en masa). Generalmente hay de aproximadamente 0,0015 a 0,015 g/cm³ (0,025 a 0,25 g/in³) de componente de zeolita en el revestimiento de catalizador.

Se pueden incluir componentes de circonio, preferentemente circonia, en los revestimientos de entrada y/o salida. Dichos componentes actúan tanto como estabilizantes como promotores. Normalmente, hay de aproximadamente 0,0012 a 0,009 g/cm³ (0,02 g/in³ a 0,15 g/in³) y preferentemente aproximadamente 0,003 g/cm³ (0,05 g/in³) de óxido de circonio en cada uno de los revestimientos catalíticos de entrada y de salida.

- 5 Opcionalmente, se pueden incluir estabilizantes en cada uno de los segmentos catalíticos de entrada o de salida. Tal como se describe en la patente estadounidense No. 4.727.052, es posible estabilizar térmicamente los materiales de soporte, como alúmina activada, para retardar transformaciones de alúmina no deseables desde gamma a alfa a temperaturas elevadas. Los estabilizantes se pueden seleccionar entre al menos uno entre componentes de metal alcalinotérreo seleccionados del grupo que consiste en magnesio, bario, calcio y estroncio, preferentemente, estroncio y bario. Cuando están presentes, se añaden los materiales estabilizantes a entre aproximadamente 0,0006 y 0,0091 g/cm³ (0,01 g/in³ y 0,15 g/in³) en el revestimiento.

Una composición de revestimiento preferente que se puede utilizar como primer/segundo revestimiento de entrada contiene:

- 15 de 0,006 a 0,122 g/cm³ (0,1 a 2,0 g/in³) de gamma alúmina o sílice-alúmina (p.ej., 1,5 % en peso sílice sobre alúmina); y de 0,003 a 0,061 g/cm³ (0,05 a 1 g/in³) de material compuesto de ceria-circonia-praseodimio (que contiene 5-60 % en peso de ceria, 30-85 % en peso de circonia, 5-10 % en peso de praseodimio).

Opcionalmente, la composición de revestimiento contiene uno o más componentes de metal del grupo platino.

Otra composición de revestimiento preferente que se puede utilizar como primer/segundo revestimiento de entrada o de salida contiene:

- 20 de 0,006 a 0,122 g/cm³ (0,1 a 2,0 g/in³) de gamma alúmina o sílice-alúmina (p.ej., 1,5 % en peso de sílice sobre alúmina); de 0,003 a 0,061 g/cm³ (0,05 a 1 g/in³) de material compuesto de ceria-circonia-praseodimio (que contiene 5-60 % en peso de ceria, 30-85 % en peso de circonia, 5-10 % en peso de praseodimio); y

de 0,001 a 0,015 g/cm³ (0,025 a 0,25 g/in³) de una zeolita seleccionada del grupo que consiste en Beta-zeolita, Beta zeolita dopada con hierro, zeolita-USY (Y ultra estable)-y zeolita ZSM-5.

- 25 La composición de revestimiento contiene opcionalmente uno o más componentes de metal del grupo platino.

Sustratos de flujo de pared

- Los sustratos de flujo de pared tienen una pluralidad de pasajes de flujo de gas sustancialmente paralelos que se extienden a lo largo del eje longitudinal del sustrato. Normalmente, cada pasaje está bloqueado en un extremo del cuerpo de sustrato, con pasajes alternos bloqueados en los extremos frontales opuestos. Dichos soportes monolíticos pueden contener hasta aproximadamente 62 pasajes de flujo (o "celdas") por centímetro cuadrado de la sección transversal (400 pasajes de flujo ("o celdas") por pulgada cuadrada de sección transversal), si bien es posible utilizar menos. Por ejemplo, es posible que el soporte tenga aproximadamente de 1,08 a 62 (de 7 a 400), más normalmente de aproximadamente 15,5 a 62 (100 a 400), celdas por centímetro cuadrado ("cpscm") (celdas por pulgada cuadrada ("cpsi")). Las celdas pueden tener secciones transversales que son rectangulares, cuadradas, circulares, ovaladas, triangulares, hexagonales o tienen otra forma poligonal.

- El sustrato de filtro de flujo de pared preferente está compuesto de materiales de tipo cerámico, como cordierita, α -alúmina, carburo de silicio, nitruro de silicio, circonia, mullita, espodumena, alúmina-sílice-magnesia o zirconio silicato, o metales refractarios como acero inoxidable. Los sustratos de flujo de pared preferentes están formados de cordierita y carburo de silicio. Dichos materiales pueden soportar el entorno, en particular, las altas temperaturas, propias del tratamiento de las corrientes de escape.

Los sustratos de flujo de pared cerámicos están formados normalmente de un material que tiene una porosidad de aproximadamente 40 a 70%. Por ejemplo en algunas configuraciones, un sustrato de flujo de pared que tiene una porosidad de 60 % y un diámetro medio de poro de aproximadamente 15-25 micrómetros proporciona un flujo de escape adecuado.

- 45 Asimismo, tanto la densidad de la celda como el espesor de la pared afectan a las características de flujo de escape y la caída de presión observada en el sistema de escape. Las configuraciones que emplean un filtro de flujo de pared con 15,5 cpscm (100 cpsi) que tienen una pared de 0,067 ml (17mil) y un sustrato de flujo de pared con 46,5 cpscm (300 cpsi) y una pared de 0,047 a 0,055 ml (12-14 mil) proporcionan un flujo y caídas de presión a través del sustrato de filtro que son útiles en el artículo de la invención.

- 50 Los ejemplos que se exponen a continuación, sirven para ilustrar mejor la presente invención.

Ejemplo 1- Revestimiento de catalizador homogéneo: Catalizador de referencia A

Se revistió con esta composición de catalizador un filtro de carburo de silicio utilizado con la intención de atrapar materia en partículas (hollín) y rebajar el hidrocarburo residual y el CO generado en el escape diésel durante la combustión.

- 5 Este revestimiento de catalizador se fabricó impregnando 313 g de una solución de hidróxido de platino solubilizado en amina (aproximadamente 17 % Pt) en 546 g de un soporte de 1,5 % de sílice alúmina (120 m²/g) seguido de la fijación de Pt utilizando una solución de ácido acético. Se obtuvo una suspensión espesa del material de aproximadamente 40 % de sólidos y después se molió hasta un tamaño de partícula inferior a 8 micrómetros. Después de la molienda, se añadieron a la suspensión espesa 1100 g de material compuesto de CeO₂-Pr₆O₁₁-ZrO₂ (que contenía 30 % en peso de ceria, 10 % en peso de praseodimia y 60 % en peso de circonia) seguido de acetato de circonio (296 g a 30 % ZrO₂) y se siguió moliendo a menos de 5 micrómetros. A continuación, se diluyó la suspensión espesa a aproximadamente 30 % de sólidos. Se utilizó la suspensión espesa para revestir una de las paredes del sustrato de filtro de flujo de pared de carburo de silicio (dimensiones 14,38 cm x 15,24 cm, 46,5 cpscm (5,66" x 6,0", 300 cpsi)) a una carga de recubrimiento medida tras la calcinación de aproximadamente 0,06 g/cm (1g/in³) y Pt=2,65 g/l (75 g/ft³). El lado revestido del filtro se utilizó como entrada para el gas de escape emitido desde un motor diésel utilizado en la evaluación. Se hace referencia al sustrato de filtro revestido como Catalizador de Referencia A.

Ejemplo 2: Catalizador B (que no corresponde a la invención):

- 20 Este filtro de hollín tenía el diseño de revestimiento que se presenta en la Figura 3, y tenía un primer revestimiento de entrada, un segundo revestimiento de entrada y un revestimiento de salida.

- 25 Se prepararon las suspensiones espesas para cada uno de los revestimientos de forma idéntica a excepción de que las concentraciones de platino y el contenido en sólidos fueron diferentes. Se ajustaron las concentraciones de platino y el contenido en sólidos para conseguir la carga de recubrimiento objetivo para cada revestimiento. Se prepararon las suspensiones espesas impregnando la solución de sal Pt en gamma-alúmina. Se utilizó ácido acético para hacer precipitar Pt. Se preparó la alúmina impregnada en una suspensión espesa de aproximadamente 40 % en sólidos añadiendo agua y algo de ácido acético. Se añadió acetato de circonio y se molió la suspensión espesa hasta un tamaño de partícula promedio de menos de 5 micrómetros. Se obtuvieron las suspensiones espesas según el procedimiento mencionado, y la suspensión espesa sirvió para revestir en el siguiente orden:

- 30 Segundo Revestimiento de entrada: se revistió el 100 % de la entrada del filtro para dar una carga de recubrimiento sobre la base del peso calcinado de aproximadamente 0,016 g/cm³ (0,27 g/in³), una concentración de circonia de 0,003 g/cm³ (0,05 g/in³) y una concentración de Pt de aproximadamente 1,06 g/l (30 g/ft³). Después de revestir la entrada, se secó el filtro y se calcinó a 450 °C durante 1 h.

- 35 Primer Revestimiento de entrada: se revistió el 50% de la entrada del filtro para dar una carga de recubrimiento sobre la base del peso calcinado de aproximadamente 0,027 g/cm³ (0,45 g/in³), una concentración de circonia de 0,003 g/cm³ (0,05 g/in³) y una concentración de Pt de aproximadamente 2,12 g/l (60 g/ft³). Después de revestir la entrada, se secó el filtro y se calcinó a 450 °C durante 1 h.

- 40 Revestimiento de salida: se revistió el 50 % de la salida del filtro para dar una carga de recubrimiento sobre la base del peso calcinado de aproximadamente 0,016 g/cm³ (0,27 g/in³), una concentración de circonia de 0,003 g/cm³ (0,05 g/in³) y una concentración de aproximadamente 1,06 g/l (30 g/ft³). Después del revestimiento de la entrada, se secó el filtro y se calcinó a 450 °C durante 1 h.

La carga de recubrimiento promedio sobre el filtro de carburo de silicio fue aproximadamente 0,036 g/cm³ (0,6 g/in³) con una concentración de Pt de 2,65 g/l (75 g/ft³). Se hace referencia a este sustrato de filtro revestido como Catalizador B.

Ejemplo 3: Catalizador C (que no corresponde a la invención):

- 45 Este filtro de hollín tenía el diseño de revestimiento que se presenta en la Figura 3, y tenía un primer revestimiento de entrada y revestimiento de salida.

- 50 Se prepararon suspensiones espesas para cada uno de los revestimientos de forma idéntica a excepción de que las concentraciones de platino y el contenido en sólidos fueron diferentes. Se ajustaron las concentraciones de platino y el contenido en sólidos para conseguir la carga de recubrimiento objetivo sobre cada revestimiento. Se prepararon las suspensiones espesas impregnando la solución de sal de Pt sobre gamma-alúmina. Se utilizó ácido acético para hacer precipitar Pt. Se preparó una suspensión espesa de la alúmina impregnada de aproximadamente 40 % en sólidos añadiendo agua y ácido acético. Se añadió acetato de circonio y se molió la suspensión espesa a un tamaño

de partícula promedio de menos de 5 micrómetros. Las dos suspensiones espesas preparadas según el procedimiento mencionado y cada una de las suspensiones sirvieron para revestir en el siguiente orden:

5 Primer Revestimiento de entrada: se revistió el 50% de la entrada del filtro para dar una carga de recubrimiento sobre la base del peso calcinado de aproximadamente 0,036 g/cm³ (0,6 g/ in³), una concentración de circonia de 0,003 g/cm³ (0,05 g/ in³) y una concentración de Pt de aproximadamente 3,53 g/l (100 g/ft³). Después de revestir la entrada, se secó el filtro y se calcinó a 450 °C durante 1 h.

10 Revestimiento de salida: se revistió el 50% de la salida del filtro para dar una carga de recubrimiento sobre la base del peso calcinado de aproximadamente 0,036 g/cm³ (0,6 g/ in³), una concentración de circonia de 0,003 g/cm³ (0,05 g/ in³) y una concentración de Pt de aproximadamente 1,76 g/l (50 g/ft³). Después de revestir la salida, se secó el filtro y se calcinó a 450 °C durante 1 h.

La carga de recubrimiento promedio del filtro de carburo de silicio fue aproximadamente 0,036 g/cm³ (0,6 g/ in³) con una concentración de Pt de 2,65 g/l (75 g/ft³). Se hace referencia a este sustrato de filtro revestido como Catalizador C.

15 **Ejemplo 4: Procedimiento de ensayo de catalizador y evaluación de los resultados para el catalizador de referencia A, Catalizador B y Catalizador C.**

Durante la vida útil del filtro de hollín revestido, se producen múltiples eventos de regeneración que causan una disminución de la actividad del revestimiento catalítico.

20 Se utilizó un vehículo para evaluar estos filtros revestidos de acuerdo con la prueba Nuevo Ciclo de Conducción Europeo (NEDC por sus siglas en inglés) especificada en las regulaciones ECE 83, regulaciones ECE 70/220 EC 98169." El número de ciclos utilizados en la evaluación fue 14.

En la Figura 4 se muestra el procedimiento de evaluación que simula el efecto de envejecimiento que tiene lugar durante el funcionamiento en modo real. Se cargó un filtro de hollín revestido con 10 g/l de hollín, se encendió el hollín y se redujo la velocidad para generar un desprendimiento de calor con 800 °C de temperatura objetivo.

25 En la Tabla 1 se muestra una comparación entre la referencia revestida homogéneamente y tecnologías de concepto por zonas con distribución del flujo homogéneo. En la tabla se muestra una mejora de las tecnologías por zonas en los resultados de la bolsa tras la evaluación del vehículo antes (denominado "nuevo") y después de la carga/regeneración de hollín.

Tabla 1

	Nuevo		Tras carga/regeneración de hollín	
	HC	CO	HC	CO
Catalizador C	47 %	61 %	54 %	46 %
Catalizador B	42 %	39 %	25 %	26 %

30 El Catalizador C presentó el mejor comportamiento después de este tipo de envejecimiento. Redujo el hidrocarburo y CO con respecto al revestimiento homogéneo en casi un 50 %. Esto demuestra claramente que el Catalizador C es capaz de tolerar condiciones de envejecimiento altas. Si viene el Catalizador C presentó el mejor comportamiento, el Catalizador B presentó todavía una significativa mejora del comportamiento y la durabilidad con respecto al Catalizador A de revestimiento homogéneo (no se muestran los datos).

35 **Ejemplo 4: Revestimiento de catalizador homogéneo: Catalizador de referencia D:**

40 Se revistió con este catalizador un filtro de carburo de silicio utilizado con la intención de atrapar materia en partículas (hollín) y rebajar el hidrocarburo residual y CO generado en el gas de escape diésel durante la combustión. Se obtuvo este revestimiento de catalizador impregnando una solución (que contenía aproximadamente 17 % Pt) de hidróxido de platino solubilizado con amina sobre un soporte a base de alúmina seguido de la fijación de Pt utilizando solución de ácido acético. Se formó una suspensión espesa de este material de aproximadamente 40% de sólidos, a continuación se molió a un tamaño de partícula inferior a 5 micrómetros. Después de la molienda, se añadió un material compuesto de CeO₂-Pr₆O₁₁-ZrO₂ (que contenía 30 % en peso de ceria, 10% en peso de praseodimia y 60 % en peso de circonia) a la suspensión espesa seguido de acetato de circonio y se siguió moliendo hasta menos de 5 micrómetros. A continuación, se diluyó la suspensión espesa a aproximadamente 25 %

de sólidos. Se utilizó la suspensión espesa para revestir la pared de entrada (solamente) de un filtro de carburo de silicio (dimensiones 14,38 cm x 15,24 cm, 46,5 cpscm (5,66" x 6,0", 300 cpsi)) a una carga de recubrimiento medida tras la calcinación de aproximadamente 0,06 g/cm³ (1 g/ in³) y Pt=2,65 g/l (75 g/ft³). La composición de catalizador contenía: 0,036 g/cm³ (0,6 g/ in³) Al₂O₃, 0,018 g/cm³ (0,3 g/ in³) CeO₂-Pr₆O₁₁-ZrO₂, 0,003 g/cm³ (0,05 g/ in³) ZrO₂ y 3,18 g/l (90 g/ft³) Pt. Se utilizó el lado revestido del filtro como entrada del gas de escape emitido desde el motor diésel utilizado en la evaluación. Se hace referencia a este filtro revestido como Catalizador de referencia D.

Ejemplo 5: Catalizador E (no corresponde a la invención):

Este filtro de hollín tenía el diseño de revestimiento que se presenta en la Figura 2, y tenía un primer revestimiento de entrada y un revestimiento de salida.

Se prepararon las suspensiones espesas para cada uno de los revestimientos de forma idéntica a excepción de que las concentraciones de platino y el contenido en sólidos fueron diferentes. Se ajustaron las concentraciones de platino y el contenido en sólidos para conseguir la carga de recubrimiento objetivo para cada revestimiento. Se obtuvieron las suspensiones espesas impregnando la solución de sal de hidróxido de platino solubilizada en amino en el soporte a base de alúmina (1,5 % de sílice/alúmina). Se utilizó ácido acético para hacer precipitar el Pt. Se formó una suspensión espesa de la alúmina impregnada de aproximadamente 40 % en sólidos añadiendo agua y ácido acético.

Se añadió acetato de circonio y se molió la suspensión espesa hasta un tamaño de partícula promedio inferior a 5 micrómetros. Se prepararon dos suspensiones espesas basándose en este procedimiento y se revistió un filtro de carbono de silicio con cada una de las suspensiones en el siguiente orden (dimensiones 14,38 cm x 15,24 cm, 46,5 cpscm (5,66" x 6", 300 cpsi)):

Primer Revestimiento de entrada: se revistió el 50% de la entrada del filtro para dar una carga de recubrimiento sobre la base del peso calcinado de aproximadamente 0,045 g/cm³ (0,735 g/ in³). El primer revestimiento de entrada contenía 0,0366 g/cm³ (0,6 g/ in³) SiO₂-Al₂O₃, 0,003 g/cm³ (0,05 g/ in³) ZrO₂ y 4,24 g/l (120 g/ft³) Pt. Después de revestir la entrada, se secó el filtro y se calcinó a 450 °C durante 1 h.

Revestimiento de salida: se revistió el 50% de la salida del filtro para dar una carga de recubrimiento sobre la base del peso calcinado de aproximadamente 0,045 g/cm³ (0,735 g/ in³). El revestimiento de salida contenía 0,0366 g/cm³ (0,6 g/ in³) SiO₂-Al₂O₃, 0,003 g/cm³ (0,05 g/ in³) ZrO₂ y 2,12 g/l (60 g/ft³) Pt. Después de revestir la salida, se secó el filtro y se calcinó a 450 °C durante 1 h.

La carga de recubrimiento promedio sobre el filtro de carburo de silicio fue aproximadamente 0,0366 g/cm³ (0,6 g/ in³) con una concentración de Pt de 3,18 g/l (90 g/ft³). Se hace referencia a este filtro revestido como Catalizador E.

Ejemplo 6: Catalizador F (no corresponde a la invención):

Este filtro de hollín tenía el diseño de revestimiento que se muestra en la Figura 2 y tenía un primer revestimiento de entrada y un revestimiento de salida.

Se prepararon suspensiones espesas para cada uno de los revestimientos de manera idéntica a excepción de que las concentraciones de platino y el contenido en sólidos fueron diferentes. Se ajustaron las concentraciones de platino y el contenido en sólidos para conseguir la carga de recubrimiento objetivo para cada revestimiento. Se obtuvieron las suspensiones espesas impregnando solución de hidróxido de platino solubilizada con amino sobre el soporte a base de alúmina (1,5 % sílice/alúmina).

Se utilizó el ácido acético para hacer precipitar el Pt. Se preparó una suspensión espesa de alúmina impregnada de aproximadamente 40 % de sólidos añadiendo agua y ácido acético.

Se añadió acetato de circonio y se molió la suspensión espesa a un tamaño de partícula promedio inferior a 5 micrómetros. Se prepararon dos suspensiones espesas basándose en el procedimiento mencionado y se revistió el filtro de carburo de silicio con cada una de las suspensiones espesas en el siguiente orden (dimensiones 14,38 cm x 15,24 cm, 46,5 cpscm (5,66" x 6", 300 cpsi)) en el siguiente orden:

Primer Revestimiento de entrada: se revistió el 50 % de la entrada del filtro para dar una carga de recubrimiento sobre la base del peso calcinado de aproximadamente 0,045 g/cm³ (0,735 g/ in³). El primer revestimiento de entrada contenía 0,0366 g/cm³ (0,6 g/ in³) SiO₂-Al₂O₃, 0,003 g/cm³ (0,05 g/ in³) ZrO₂ y 5,3 g/l (150 g/ft³) Pt. Después de revestir la entrada, se secó y se calcinó el filtro a 450 °C durante 1 h.

Revestimiento de salida: se revistió el 50% de la salida del filtro para dar una carga de recubrimiento sobre la base del peso calcinado de aproximadamente 0,045 g/cm³ (0,735 g/ in³). El revestimiento de salida contenía 0,0366 g/cm³

ES 2 659 462 T3

(0,6 g/ in³) SiO₂-AlO₃, 0,003 g/cm³ (0,05 g/ in³) ZrO₂ y 1,06 g/l (30 g/ft³) Pt. Después de revestir la salida, se secó y se calcinó el filtro a 450 °C durante 1 h.

La carga de recubrimiento promedio sobre el filtro de carburo de silicio aproximadamente 0,0366 g/cm³ (0,6 g/ in³) con una concentración de Pt de 3,18 g/l (90 g/ft³). Se hace referencia a este filtro revestido como Catalizador F.

5 Ejemplo 7: Envejecimiento de Catalizadores D, E y F:

En un escenario de envejecimiento, se envejecieron los tres filtros de hollín catalizados a 850 °C en 10 % vapor/aire durante 12 horas. En un segundo escenario de envejecimiento, se envejecieron los filtros de hollín revestidos durante 12 h a 620 °C en un banco de motores.

Evaluación de catalizadores D, E y F:

10 Se utilizó un vehículo para evaluar estos filtros revestidos de acuerdo con la prueba del Nuevo Ciclo de Conducción Europeo (NEDC) especificada en las regulaciones ECE 83, las regulaciones ECE 70/220 EC 98169." Se miden CO y HC emitidos desde el tubo de escape recogiendo diferentes bolsas dentro del ciclo de pruebas. El término "estabilizado" se refiere a catalizador nuevo tratado durante 20 minutos a 620 °C. El término "Envejecido" se refiere a un catalizador tratado a 850 °C en 10 % de vapor/aire durante 5 h. En la Tabla 2 se muestran los resultados

15 Tabla 2

	Catalizador D estabilizado (g/km)	Catalizador E estabilizado (g/km)	Catalizador F estabilizado (g/km)	Catalizador D envejecido (g/km)	Catalizador E Envejecido (g/km)	Catalizador F Envejecido (g/km)
Bolsa CO 1	0,19	0,187	0,18	0,17	0,152	0,13
Bolsa CO 2	0,135	0,123	0,077	0,054	0,032	0,016
Bolsa CO3	0,005	0,003	0,002	0,009	0,006	0,007
Bolsa HC 1	0,035	0,035	0,036	0,029	0,027	0,023
Bolsa HC 2	0,034	0,034	0,037	0,017	0,012	0,010
Bolsa HC 3	0,005	0,005	0,005	0,005	0,004	0,004

REIVINDICACIONES

1. Un artículo de escape que comprende:

5 un sustrato de flujo de pared que comprende un extremo de entrada, un extremo de salida, que tiene una longitud que se extiende entre el extremo de entrada y el extremo de salida, y una pluralidad de pasajes definidos por las paredes internas del sustrato de flujo de pared;

en el que algunos pasajes tienen una apertura en el extremo de entrada y están obturados en el extremo de salida, y algunos pasajes tienen una apertura en el extremo de salida y están obturados en el extremo de entrada;

10 un primer revestimiento de catalizador dispuesto en las paredes internas del sustrato de flujo de pared desde el extremo de salida hasta un extremo del primer revestimiento y que se extiende al menos en parte de la longitud del sustrato de flujo de pared; en el que el primer revestimiento de catalizador comprende un primer material compuesto co-formado de ceria-circonia-praseodimio y un primer óxido de metal refractario; y un segundo revestimiento de catalizador dispuesto sobre las paredes internas del sustrato de flujo de pared desde el extremo de entrada hasta un extremo del segundo revestimiento, definiendo así una zona de entrada, en la que la zona de entrada no constituye más del 50 % de la longitud del sustrato de flujo de pared; en el que el segundo revestimiento de catalizador
15 comprende un segundo componente de metal del grupo platino,

en el que se ajusta la permeabilidad de la composición del primer revestimiento de catalizador y la composición del segundo revestimiento de catalizador para asegurar una permeabilidad homogénea de las paredes internas a lo largo de la longitud axial del sustrato.

20 2. El artículo de escape de la reivindicación 1, en el que el primer revestimiento de catalizador se extiende en al menos un 80 % de la longitud del sustrato de flujo de pared.

3. El artículo de escape de la reivindicación 1, en el que el revestimiento de catalizador comprende además un primer componente de metal del grupo platino.

4. El artículo de escape de la reivindicación 1, en el que el segundo revestimiento de catalizador comprende además un segundo material compuesto co-formado de ceria-circonia-praseodimio.

25

Figura 1

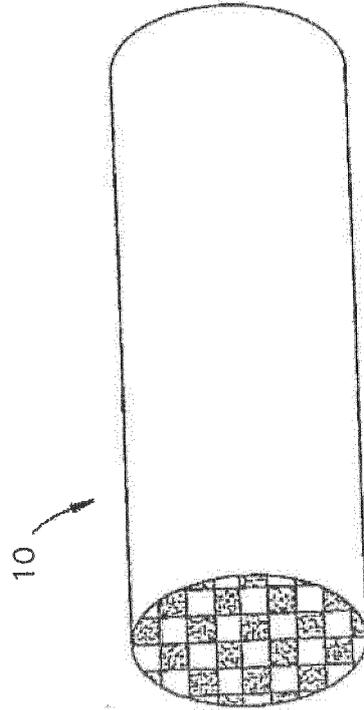


Figura 2

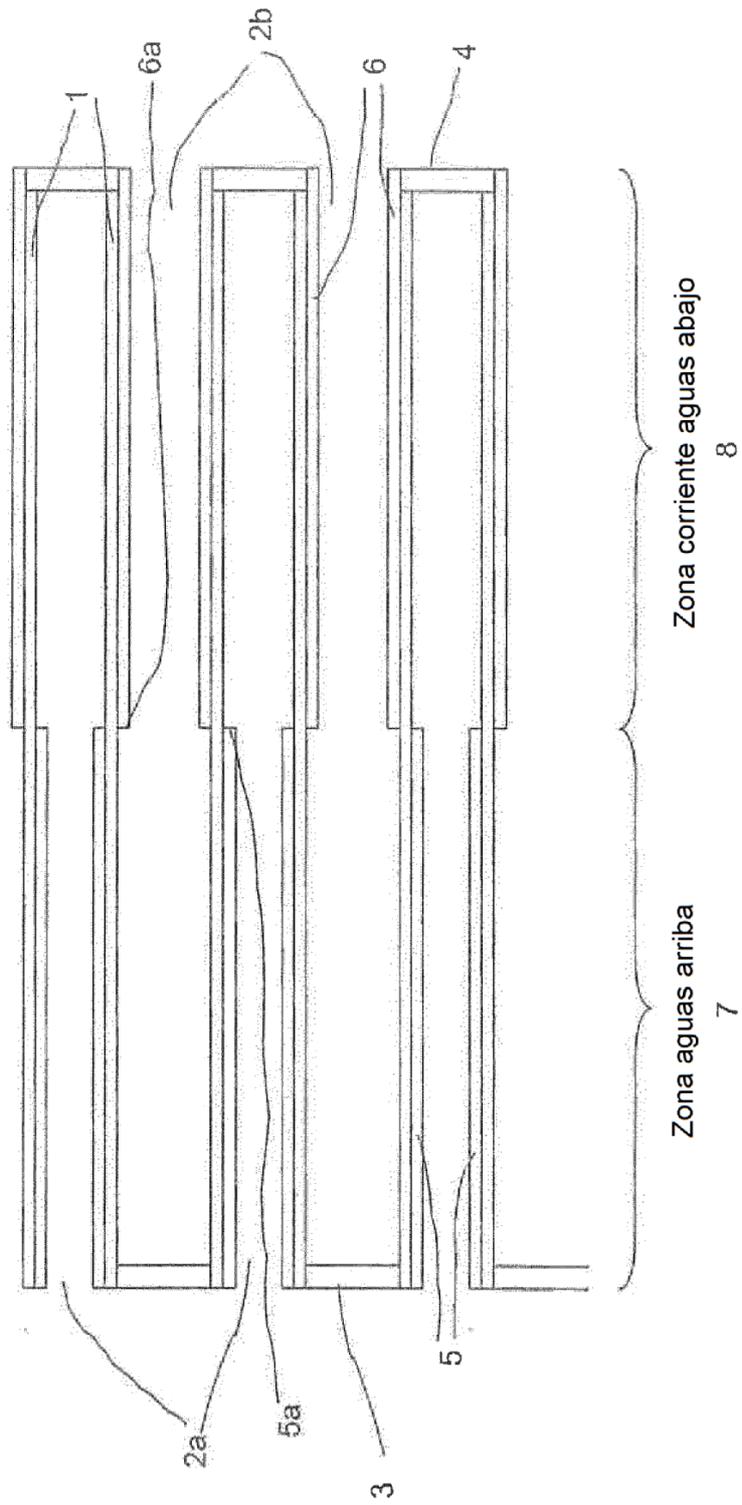


Figura 3

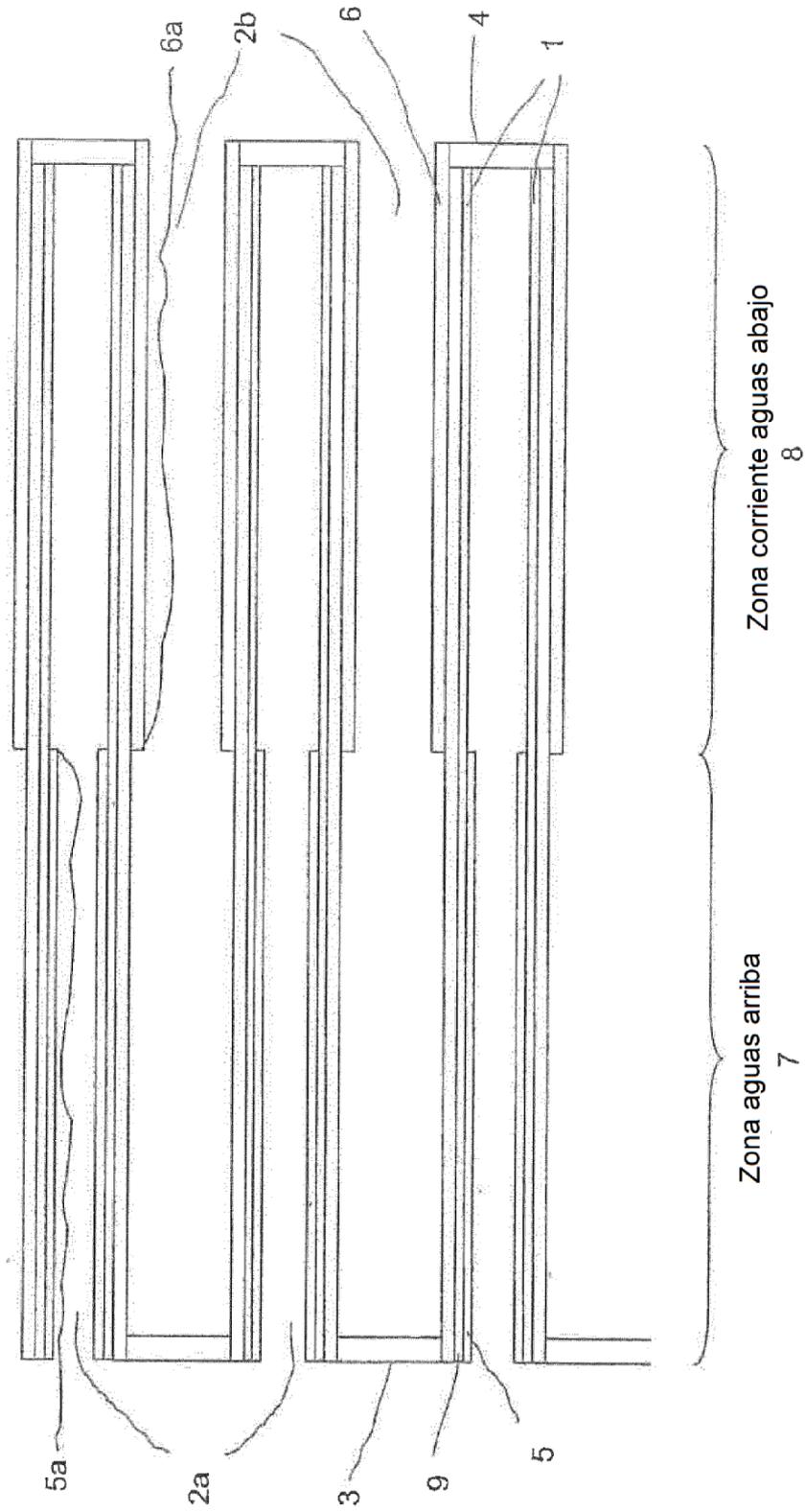


Figura 4

