

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 498**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/94** (2006.01)

**B01D 53/58** (2006.01)

**F01N 3/035** (2006.01)

**F01N 3/08** (2006.01)

**F01N 13/02** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2010 PCT/US2010/029329**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.10.2010 WO10114873**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2010 E 10759326 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2414081**

54 Título: **Sistema de tratamiento de emisiones con catalizadores generadores de amoníaco y RCS**

30 Prioridad:

**03.04.2009 US 166584 P**

**30.03.2010 US 750001**

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

**18.10.2018**

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)**

**100 Park Avenue**

**Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**WAN, CHUNG-ZONG;**

**ZHENG, XIAOLAI;**

**STIEBELS, SUSANNE;**

**WENDT, CLAUDIA y**

**BOORSE, SAMUEL, R.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 686 498 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

Sistema de tratamiento de emisiones con catalizadores generadores de amoníaco y RCS

## Campo técnico

5 La presente invención se refiere a sistemas de tratamiento de emisiones que tienen catalizadores generadores de amoníaco y SCR, y procedimientos útiles para reducir contaminantes en corrientes de gases de escape, especialmente corrientes de gases de escape que contienen óxidos de nitrógeno (NOx). Más específicamente, la presente invención se refiere a sistemas de tratamiento de emisiones que contienen catalizadores generadores de amoníaco tales como reducción de almacenamiento de NOx (NSR) o catalizadores de trampa de NOx pobre (LNT) en combinación con catalizadores de reducción catalítica selectiva (SCR), y procedimientos para su uso con motores de combustión pobre, incluidos los motores diésel y los motores de gasolina de combustión pobre.

## Antecedentes

15 El funcionamiento de los motores de combustión pobre, p. ej., motores diésel y motores de gasolina de combustión pobre, proporcionan al usuario una excelente economía de combustible y tiene muy bajas emisiones de hidrocarburos en fase gaseosa y monóxido de carbono debido a su funcionamiento a altas relaciones aire/combustible en condiciones pobres de combustible. Los motores diésel, en particular, también ofrecen ventajas significativas sobre los motores de gasolina en términos de su durabilidad y su capacidad para generar un alto par a baja velocidad. La reducción efectiva de NOx a partir de motores de combustión pobre es difícil de lograr debido a que las altas velocidades de conversión de NOx típicamente requieren condiciones ricas en reductores. La conversión del componente de NOx de las corrientes de escape a componentes inocuos generalmente requiere estrategias especializadas de reducción de NOx para el funcionamiento en condiciones pobres de combustible.

20 Una de dichas estrategias para la reducción de NOx en la corriente de escape de los motores de combustión pobre usa catalizadores de reducción de almacenamiento de NOx (NSR), que también se conocen en la técnica como "trampa de NOx pobre (LNT)". Los catalizadores de NSR contienen materiales absorbentes de NOx capaces de adsorber o "atrapar" óxidos de nitrógeno en condiciones pobres y componentes metálicos del grupo del platino para proporcionar al catalizador funciones de oxidación y reducción. En funcionamiento, el catalizador NSR promueve una serie de etapas elementales que se describen a continuación en las Ecuaciones 1-5. En un entorno oxidante, NO se oxida a NO<sub>2</sub> (Ecuación 1), que es una etapa importante para el almacenamiento de NOx. A bajas temperaturas, esta reacción típicamente es catalizada por el componente de metal del grupo del platino, p. ej., un componente de platino. El procedimiento de oxidación no termina aquí. La oxidación posterior de NO<sub>2</sub> a nitrato, con la incorporación de un oxígeno atómico, también es una reacción catalizada (Ecuación 2). Hay poca formación de nitrato en ausencia del componente metálico del grupo del platino, incluso cuando se usa NO<sub>2</sub> como fuente de NOx. El componente metálico del grupo del platino tiene las funciones dobles de oxidación y reducción. Para su función de reducción, el componente metálico del grupo del platino cataliza primero la liberación de NOx tras la introducción de un reductor, p. ej., CO (monóxido de carbono) o HC (hidrocarburo) (Ecuación 3) en el escape. Esta etapa recupera los sitios de almacenamiento de NOx pero induce la liberación de especies de NOx. El NOx liberado se reduce luego aún más a N<sub>2</sub> gaseoso en un entorno rico (Ecuaciones 4 y 5). La liberación de NOx también puede ser inducida por reductores en un entorno de oxidación neta. Sin embargo, la reducción eficiente de NOx liberado por CO requiere condiciones ricas. Un aumento de temperatura también puede desencadenar la liberación de NOx porque el nitrato de metal es menos estable a temperaturas más altas. La catálisis con trampa de NOx es una operación cíclica. Se cree que los compuestos metálicos experimentan una conversión de carbonato/nitrato, como una vía dominante, durante las operaciones pobre/rica.

La oxidación de NO a NO<sub>2</sub>



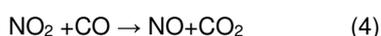
Almacenamiento de NOx como nitrato

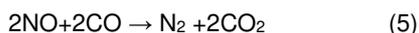


Liberación de NOx



Reducción de NOx a N<sub>2</sub>

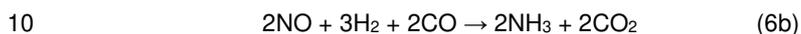
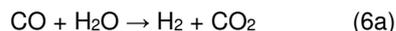




En las Ecuaciones 2 y 3, M representa un catión de metal divalente. M también puede ser un compuesto de metal monovalente o trivalente, en cuyo caso las ecuaciones deben reequilibrarse.

5 Mientras que la reducción de NO y NO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub> se produce en presencia del catalizador de NSR durante el período rico, se ha observado que el amoníaco (NH<sub>3</sub>) también se puede formar como un subproducto de una regeneración de pulso rica del catalizador NSR. Por ejemplo, la reducción de NO con CO y H<sub>2</sub>O se muestra a continuación en la Ecuación (6).

Reducción de NO a NH<sub>3</sub>



Esta propiedad del catalizador NSR exige que el NH<sub>3</sub>, que en sí mismo es un componente nocivo, también debe convertirse a una especie inocua antes de que el escape se ventile a la atmósfera.

15 Una estrategia alternativa para la reducción de NO<sub>x</sub> en el desarrollo de aplicaciones móviles (que incluye el tratamiento del escape de los motores de combustión pobre) usa tecnología catalítica de reducción catalítica selectiva (SCR). La estrategia ha demostrado su eficacia cuando se aplica a fuentes estacionarias, p. ej., el tratamiento de gases de combustión. En esta estrategia, NO<sub>x</sub> se reduce con un reductor, p. ej., NH<sub>3</sub>, a nitrógeno (N<sub>2</sub>) sobre un catalizador SCR que típicamente se compone de metales base. Esta tecnología es capaz de reducir NO<sub>x</sub> en más del 90 %, por lo que representa uno de los mejores enfoques para lograr objetivos agresivos de reducción de NO<sub>x</sub>.

20 El amoníaco es uno de los reductores más efectivos para NO<sub>x</sub> en condición pobre usando tecnologías SCR. Uno de los enfoques que se están investigando para reducir el NO<sub>x</sub> en los motores diésel (principalmente vehículos diésel de servicio pesado) utiliza la urea como reductor. La urea, que durante la hidrólisis produce amoníaco, se inyecta en el gas de escape frente a un catalizador SCR en el intervalo de temperatura de 200-600 °C. Una de las principales desventajas de esta tecnología es la necesidad de un depósito extra grande para alojar la urea a bordo del vehículo.  
25 Otra preocupación importante es el compromiso de los operarios de estos vehículos para abastecer los depósitos con urea según sea necesario, y el requisito de una infraestructura para el suministro de urea a los operarios. Por lo tanto, fuentes menos onerosas y alternativas para el suministro del NH<sub>3</sub> reductor para el tratamiento de SCR de los gases de escape son deseables.

30 Se han descrito sistemas de tratamiento de emisiones que utilizan la reducción catalítica de NO<sub>x</sub> en el escape para generar NH<sub>3</sub>, en lugar de un depósito externo de NH<sub>3</sub> o precursor de NH<sub>3</sub>, pero estos sistemas tienen limitaciones. En dichos sistemas, una porción del componente de NO<sub>x</sub> del escape se usa como un precursor de NH<sub>3</sub> en dichos sistemas. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos n.º 6.176.079 divulga un procedimiento para tratar un gas de escape de un sistema de combustión que se hace funcionar alternativamente en condiciones pobres y ricas. En el procedimiento, los óxidos de nitrógeno se almacenan de forma intermedia durante el funcionamiento pobre, y se liberan durante el funcionamiento rico para formar NH<sub>3</sub> que se almacena. El NH<sub>3</sub> almacenado puede liberarse y, por  
35 lo tanto, reducir los óxidos de nitrógeno durante un funcionamiento pobre posterior.

La Publicación de Patente Europea n.º 773 354 describe un dispositivo para purificar el gas de escape de un motor que tiene un catalizador de tres vías conectado a un catalizador de adsorción y oxidación de NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-AO). El motor se hace funcionar con períodos alternativos ricos y pobres. Durante un funcionamiento rico, el catalizador de tres  
40 vías sintetiza NH<sub>3</sub> de NO<sub>x</sub> en el gas de escape de entrada, y el NH<sub>3</sub> se adsorbe entonces sobre el catalizador NH<sub>3</sub>-AO. Durante el funcionamiento pobre, NO<sub>x</sub> pasa a través del catalizador de tres vías y el NH<sub>3</sub> adsorbido se desorbe y se reduce el NO<sub>x</sub> entrante.

La Solicitud de Patente Internacional publicada WO 97/17532 divulga un procedimiento y un dispositivo para purificar el gas de escape de un motor, y en particular, describe un procedimiento y un dispositivo para purificar NO<sub>x</sub> en el  
45 gas de escape. En una realización, la publicación describe un dispositivo que tiene un catalizador de tres vías corriente arriba, y sobre el mismo vehículo que un catalizador de reducción y oclusión de NO<sub>x</sub>. Corriente abajo del catalizador NO<sub>x</sub> oclusivo y reductor (NO<sub>x</sub>-OR) se encuentra un catalizador de absorción y oxidación de NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-AO). Para evitar cualquier avance de NH<sub>3</sub>, el dispositivo también está equipado con un catalizador de purificación de NH<sub>3</sub> corriente abajo del catalizador NH<sub>3</sub>-AO. La relación aire/combustible de los cilindros del motor se vuelve  
50 alternativa y repetidamente pobre y rica para así hacer que la relación aire/combustible del gas de escape, sea alternativa y repetidamente rica y pobre.

En el procedimiento descrito para este dispositivo en la publicación WO97/17532, cuando la relación aire/combustible del gas de escape es pobre, NO<sub>x</sub> pasa a través del catalizador de tres vías, y NO<sub>x</sub> se ocluye en el

catalizador NOx-OR. Se describe que cualquier NOx que pase a través del catalizador NOx-OR se purifica en el siguiente catalizador NH<sub>3</sub>-AO. NH<sub>3</sub> se desorbe del catalizador NH<sub>3</sub>-AO cuando la relación aire/combustible del gas de escape es pobre, y el NH<sub>3</sub> desorbido reduce el NOx. Los documentos US7062904B1 y US2008/0202107A1 mencionan las ventajas de las estructuras catalizadoras de cristal CHA de tamiz molecular para la estabilidad a alta temperatura.

Cuando la relación aire/combustible del gas de escape es rica, una parte del NOx en el gas de escape se convierte en NH<sub>3</sub> en el catalizador de tres vías. El NH<sub>3</sub> luego pasa al catalizador NOx-OR, en el que el NOx se libera, se reduce y se purifica mediante la entrada de NH<sub>3</sub>. Cualquier NH<sub>3</sub> que pasa a través del catalizador NOx-OR que no se consume por la reducción de NOx es adsorbido sobre el catalizador NH<sub>3</sub>-AO, o se purifica adicionalmente corriente abajo en el catalizador de purificación de NH<sub>3</sub>.

Un problema asociado con los procedimientos que utilizan una porción del NOx en el gas de escape como un precursor NH<sub>3</sub> es que, dependiendo de las condiciones de funcionamiento, el NH<sub>3</sub> generado durante períodos ricos de funcionamiento a menudo es insuficiente para tratar el NOx durante los períodos pobres (es decir, cuando la composición del gas de escape tiene un  $\lambda \gg 1$ ). Esta deficiencia puede limitar el intervalo de condiciones de funcionamiento en las que NOx puede ser tratado de manera efectiva por otros sistemas de tratamiento de emisiones.

Como las condiciones en las que funcionan los sistemas de tratamiento de emisiones varían para diferentes vehículos propulsados por motores de combustión pobre, se necesitan enfoques flexibles para el diseño de sistemas de tratamiento de emisiones para lograr requisitos cada vez más rigurosos para la reducción de NOx. En particular, los enfoques que tienen en cuenta el efecto sobre el almacenamiento de NOx y la formación de NH<sub>3</sub> durante los períodos de funcionamiento pobres ricos para alterar la composición del catalizador NSR ofrecen vías más fiables y prácticas para lograr este objetivo.

## Sumario

Se proporcionan sistemas de tratamiento de emisiones que se pueden usar en procedimiento para tratar gases de escape de motores de combustión interna, incluidos motores diésel y motores de gasolina de combustión pobre, y procedimientos de uso de estos sistemas para tratar el escape del motor de combustión interna.

En un aspecto, la invención se refiere a un sistema de tratamiento de emisiones de acuerdo con la reivindicación 1, para una corriente de escape de, por ejemplo, un motor diésel o un motor de gasolina de combustión pobre. El sistema tiene un componente de generación de amoníaco; y un catalizador SCR dispuesto corriente abajo del componente generador de amoníaco, en el que el catalizador SCR comprende un tamiz molecular que tiene la estructura cristalina de CHA. De acuerdo con la invención, el componente generador de amoníaco es un catalizador de trampa de NOx pobre (LNT), que también proporciona funcionalidad para la reducción de NOx. La combinación LNT y SCR se puede configurar como se desee y según lo permita el espacio en el sistema de escape. Por ejemplo, los catalizadores LNT y SCR pueden estar cada uno en un bloque de sustrato separado, o, como alternativa, cada uno puede colocarse en una zona delantera y una zona posterior, respectivamente, en un solo bloque de sustrato. En otro ejemplo, los catalizadores LNT y SCR se pueden combinar con un filtro de partículas diésel (DPF) que está corriente abajo del SCR. Esta combinación puede ser tal que cada componente se encuentre sobre su propio sustrato, o según se desee, el SCR puede recubrirse en una zona frontal del DPF o a lo largo de toda la longitud del DPF.

De acuerdo con la invención, el componente generador de amoníaco comprende un material catalítico de trampa de NOx pobre (LNT) dispuesto sobre un vehículo, comprendiendo el material catalítico: una capa de recubrimiento de capa inferior que comprende un material de soporte, al menos un metal precioso y al menos un sorbente de NOx seleccionado de entre el grupo que consiste en elementos alcalinotérreos, elementos de tierras raras y combinaciones de los mismos en los que la capa de recubrimiento de capa inferior está sobre el vehículo; y una capa de recubrimiento superior que comprende un material de soporte, al menos un metal precioso, y ceria en forma de partículas, estando la capa de recubrimiento superior sustancialmente libre de componentes alcalinotérreos; y el catalizador SCR comprende un tamiz molecular que tiene la estructura cristalina de CHA que comprende, por ejemplo, una chabacita de cobre (CuCHA) y un SAPO de cobre (CuSAPO), y el tamiz molecular está dispuesto sobre un vehículo. En realizaciones específicas, el CuCHA es un cobre-SSZ-13 y un CuSAPO tal como CuSAPO-34, que tienen buena estabilidad térmica. En una realización específica, Cu/SSZ-13 es particularmente útil en aplicaciones de servicio liviano tales como aplicaciones diésel de servicio liviano en las que el SCR debería ser efectivo a temperaturas de gases de escape más bajas. En otra realización específica, Cu/SAPO es útil en aplicaciones de servicio mediano y pesado en las que la temperatura del gas de escape será mayor.

El sistema de tratamiento de emisiones típicamente tiene un controlador para reducir periódicamente la relación aire/combustible en la corriente del gas de escape corriente arriba del catalizador generador de amoníaco. En algunas realizaciones, el controlador es un sistema de gestión del motor que hace funcionar periódicamente el motor

en un modo rico. El controlador también puede comprender un inyector que mide periódicamente un agente reductor seleccionado de entre al menos uno de un combustible de hidrocarburo, monóxido de carbono e hidrógeno en la corriente de gas de escape corriente arriba del catalizador NSR para formar una corriente gaseosa rica.

5 En una realización opcional, el sistema de tratamiento de emisiones también tiene un catalizador de oxidación corriente arriba del catalizador generador de amoníaco o corriente abajo del catalizador SCR. El catalizador de oxidación puede estar, por ejemplo, dispuesto sobre un filtro de hollín. En una realización detallada, el catalizador SCR y el catalizador de oxidación están ambos dispuestos sobre un filtro de hollín. A este respecto, el filtro de hollín puede dividirse en zonas para tener el catalizador de SCR en una zona corriente arriba y el catalizador de oxidación en una zona corriente abajo. Por ejemplo, el catalizador SCR se puede disponer a lo largo del primer 10-90 % (o 20-80 %, o 30-70 %, o 40-60 %, o incluso 50 %) de la longitud axial del filtro y el catalizador de oxidación puede disponerse a lo largo de la parte posterior del 90-10 % (o 80-20 %, o 70-30 %, o 60-40 %, o incluso 50 %) de la longitud axial del filtro.

15 En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la conversión de NOx en un gas de escape de un motor diésel o motor de gasolina de combustión pobre a N<sub>2</sub>. El procedimiento incluye: enrutar la corriente de gas de escape a través del sistema de tratamiento de emisiones de la presente invención. En una realización detallada, el procedimiento comprende (a) poner en contacto la corriente de gas de escape que comprende NOx en un período pobre con el componente generador de amoníaco que es un LNT para adsorber NOx de la corriente de gas de escape; (b) alterar periódicamente la relación aire/combustible de la corriente de escape para proporcionar una corriente gaseosa rica durante un período rico; (c) poner en contacto la corriente gaseosa rica con el LNT para reducir el NOx adsorbido y generar NH<sub>3</sub>; y (d) poner en contacto posteriormente una mezcla del NH<sub>3</sub> y el NOx en el gas de escape con un catalizador SRC para formar N<sub>2</sub>.

#### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1A es una vista esquemática que muestra un sistema de tratamiento de emisión de motor de acuerdo con una realización detallada;

25 la Fig. 1B es una vista esquemática que muestra un sistema de tratamiento de emisión de motor de acuerdo con una realización detallada;

la Fig. 2 es una vista esquemática que muestra un sistema de tratamiento de emisión de motor integrado de acuerdo con una realización;

la Fig. 3 es una vista en perspectiva de un sustrato de filtro de flujo de pared;

30 la Fig. 4 es una vista recortada de una sección de un sustrato de filtro de flujo de pared;

la Fig. 5A es un gráfico que muestra la eliminación de amoníaco de un sistema que incluye el catalizador SSZ-13 de cobre;

la Fig. 5B es un gráfico que muestra la eliminación de amoníaco de un sistema que incluye catalizador SAPO de Cu;

35 la Fig. 5C es un gráfico que muestra el ciclo de conversión de NOx para diversas muestras para mostrar el efecto de un catalizador de SCR corriente abajo de acuerdo con una o más realizaciones;

la Fig. 5D es un gráfico que muestra la captura de NOx al 80 % de conversión para diversas muestras para mostrar el efecto de un catalizador de SCR corriente abajo de acuerdo con una o más realizaciones; y

la Fig. 6 es un gráfico que muestra las emisiones de NOx acumuladas en gramos para los Ejemplos 4 y 5.

#### Descripción detallada

40 La invención se refiere a un sistema de tratamiento de emisiones efectivo para el tratamiento de los componentes de los gases de escape de motores de combustión pobre que incluyen hidrocarburos gaseosos no quemados, monóxido de carbono, partículas (p. ej., en escape de diésel) y especialmente NOx. El sistema tiene un catalizador que genera amoníaco corriente arriba, tal como una trampa de NOx pobre con doble función catalítica, y un catalizador de SCR corriente abajo, y se hace funcionar con gases de escape pobres y ricos alternos. El catalizador LNT promueve el almacenamiento de NOx durante un período de funcionamiento pobre ( $\lambda \gg 1,0$ ) de acuerdo con las ecuaciones (1) y (2), y durante un período rico ( $\lambda < 1,0$ ), cataliza no solo la reducción de NOx almacenado a N<sub>2</sub> (Ecuación 5), sino también la formación de NH<sub>3</sub> (Ecuación 6). Los solicitantes han reconocido que a través de la selección de los componentes del catalizador LNT y las condiciones de funcionamiento pobre/rica, se pueden

generar cantidades adecuadas de  $\text{NH}_3$  cuando el gas de escape se enriquece.

En cuanto a los catalizadores de SCR, no todos los catalizadores de SCR conocidos que han demostrado previamente tratar eficazmente  $\text{NO}_x$  en un escape pobre son adecuados para su uso corriente abajo de un catalizador de LNT. Por ejemplo, las composiciones de zeolita intercambiadas con metales bases (p. ej., cobre, hierro) (p. ej., Cu-Y y Fe-beta) o composiciones basadas en vanadia (p. ej.,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) son insuficientes para proporcionar la conversión de  $\text{NH}_3$  deseable. Estos catalizadores SCR, bien no tienen suficiente estabilidad térmica durante el funcionamiento de LNT pobre y rico o bien muestran un bajo almacenamiento de  $\text{NH}_3$  para capturar el  $\text{NH}_3$  producido de LNT. Por lo tanto, la técnica continúa buscando un catalizador SCR que se pueda usar eficazmente en combinación con el LNT. La selección de componentes adecuados de catalizadores SCR, como Cu-SSZ-13 o Cu/SAPO-34, que proporcionan buena estabilidad térmica permite ubicar el catalizador SCR cerca del catalizador LNT en el que puede estar sometido a altas temperaturas y condiciones ricas asociadas con la regeneración del catalizador LNT y/o quemado del filtro de partículas. Además, se ha descubierto que el catalizador SCR basado en Cu/SSZ-13 puede reducir el deslizamiento de hidrocarburos (HC) durante las condiciones ricas. Dicho catalizador SCR, por lo tanto, no solo beneficia a un sistema basado en catalizador LNT desde un punto de vista de  $\text{NO}_x$  y  $\text{NH}_3$ , sino también desde un punto de vista de HC. Además, se ha descubierto que los sistemas catalíticos que comprenden SCR Cu-CHA o SCR Cu-SAPO colocados detrás de un LNT pueden reducir sustancialmente y/o eliminar eficazmente el gran avance de  $\text{NH}_3$  (pico de amoníaco) durante las operaciones cíclicas en las que se generan grandes cantidades de  $\text{NH}_3$  por el LNT durante el transitorio rico.

Los enfoques descritos en el presente documento ofrecen formas flexibles, eficientes y predecibles para diseñar sistemas de tratamiento de emisiones capaces de acomodar los gases de escape emitidos por una diversidad de motores de combustión pobre, incluidos los motores diésel y los motores de gasolina de combustión pobre.

Los siguientes términos y expresiones tendrán, para los fines de esta solicitud, los significados respectivos que se exponen a continuación.

"Corrientes gaseosas pobres", incluidas las corrientes de escape pobre, significan corrientes de gas que tienen una  $\lambda > 1,0$ .

"Períodos pobres" se refieren a los períodos de tratamiento de escape en los que la composición del gas de escape es pobre, es decir, tiene una  $\lambda > 1,0$ .

"Componentes de metal del grupo del platino" se refieren a los metales del grupo del platino o a uno de sus óxidos.

"Componentes de metales de tierras raras" se refieren a uno o más óxidos de la serie de lantano definidos en la tabla periódica de elementos, que incluyen lantano, cerio, praseodimio y neodimio.

"Corrientes gaseosas ricas", incluidas las corrientes de escape ricas, significan las corrientes de gas que tienen una  $\lambda < 1,0$ .

"Períodos ricos" se refieren a períodos de tratamiento de escape en los que la composición del gas de escape es rica, es decir, tiene una  $\lambda < 1,0$ .

"Recubrimiento" tiene su significado habitual en la técnica de un recubrimiento delgado adherente de un material catalítico u otro aplicado a un sustrato refractario, tal como un sustrato monolítico de panal de abeja de flujo continuo o un sustrato filtrante, que es suficientemente poroso para permitir que la corriente de gas que se está tratando pase a su través.

La referencia a un "componente generador de amoníaco" significa una parte del sistema de escape que suministra amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) como resultado de su diseño y configuración impulsados por las operaciones del motor. Dicho componente excluye la dosis de gas u otras fuentes de  $\text{NH}_3$  suministradas externamente. Ejemplos de componentes generadores de amoníaco incluyen catalizadores de reducción de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  (NSR), catalizadores de trampa de  $\text{NO}_x$  pobre (LNT).

Volviendo a la Fig. 1A, una corriente de gases de escape que contiene contaminantes gaseosos (p. ej., hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno) y partículas es transportada a través de la línea 6 desde un motor de combustión pobre 4 a un catalizador 8 opcional de catalizador de oxidación (COD). La corriente de escape es transportada después a través de la línea 10 a una trampa 12  $\text{NO}_x$ , que adsorbe  $\text{NO}_x$  durante los períodos pobres, y reduce  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$ , desorbe  $\text{NO}_x$  y genera  $\text{NH}_3$  durante los períodos ricos. Algunos de los  $\text{NO}_x$  durante los períodos pobres pueden permanecer sin adsorber, lo que resulta en un deslizamiento de  $\text{NO}_x$ . La corriente de escape que incluye deslizamiento  $\text{NO}_x$  o  $\text{NH}_3$ , dependiendo de las condiciones, se enruta a través de la línea 14 en un catalizador SCR 16. El  $\text{NH}_3$  se adsorbe en el SCR. Durante los períodos pobres, cualquier deslizamiento de  $\text{NO}_x$  de la trampa de  $\text{NO}_x$  se puede reducir a  $\text{N}_2$  por el  $\text{NH}_3$  en el SCR. Opcionalmente, se

proporciona un filtro de partículas diésel (DPF) (también denominado filtro de hollín) 20, que recibió la corriente de escape a través de la línea 18, aguas abajo del SCR 16. El filtro de partículas se puede catalizar con un catalizador de quema de hollín para la regeneración. La línea 22 conduce al tubo de cola y sale del sistema.

5 En la Fig. 1B, un sistema de tratamiento de emisiones 30 comprende un motor diésel 34 que transporta el escape a través de la línea 36 a un catalizador DOC opcional 38, que recibe la corriente de escape a través de la línea 36. La línea 40 conduce la corriente de escape a la trampa de NOx 42, que a su vez alimenta el escape a través de la línea 44 a una combinación SCR/DPF. En la combinación SCR/DPF, el catalizador SCR puede recubrirse sobre el DPF en una zona delantera o a lo largo de toda la longitud del DPF.

10 En una realización alternativa mostrada en la Fig. 2, los catalizadores LNT 52 y SCR 54 pueden disponerse en zonas separadas sobre el mismo sustrato 50, en el que el catalizador LNT está dispuesto en el segmento corriente arriba del sustrato, y el catalizador SCR está dispuesto en el segmento corriente abajo.

15 El sistema de tratamiento de emisiones como se muestra en las Figs. 1A y 1B opcionalmente puede contener un catalizador de oxidación (DOC) 8 y 38 corriente arriba del catalizador 12 y 42 de trampa NOx. Las composiciones DOC son bien conocidas en la técnica y pueden comprender metales del grupo del platino como agentes catalíticos y opcionalmente metales base (p. ej., ceria). En la posición corriente arriba (es decir, como 12 y 42), el DOC proporciona varias funciones ventajosas. El catalizador sirve para oxidar hidrocarburos gaseosos y no volátiles no quemados (es decir, la fracción orgánica soluble de la partícula diésel) y monóxido de carbono a dióxido de carbono y agua. La eliminación de porciones sustanciales de la SOF usando el catalizador DOC, en particular, ayuda a evitar una deposición demasiado grande de partículas en los catalizadores de trampa de NOx y SCR. En otra función, el  
20 DOC puede proteger y prolongar la vida útil del catalizador de trampa NOx.

Como alternativa (no se muestra), el DOC puede ubicarse corriente abajo del catalizador SCR, en el que el DOC no solo sirve para quemar hidrocarburos no quemados y CO como se describió anteriormente, sino que también sirve como catalizador de oxidación de deslizamiento de amoníaco para evitar que el NH<sub>3</sub> sin reaccionar se ventile a la atmósfera, especialmente con composiciones DOC que contienen componentes metálicos del grupo del platino.

25 En determinadas realizaciones de la invención, el DOC se recubre sobre un filtro de hollín, por ejemplo, un filtro de flujo de pared para ayudar a la eliminación del material en partículas en la corriente de escape y, especialmente, la fracción de hollín (o fracción carbonosa) del material en partículas. El DOC, además de la otra función de oxidación mencionada anteriormente, reduce la temperatura a la que la fracción de hollín se oxida a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. A medida que se acumula hollín en el filtro, el recubrimiento de catalizador ayuda en la regeneración del filtro. Aunque el filtro de hollín puede estar ubicado corriente abajo del catalizador SCR, se prefiere que el filtro de hollín catalizado esté  
30 ubicado corriente arriba del catalizador de trampa NOx para minimizar o evitar la obstrucción del catalizador de trampa de NOx y el catalizador de SCR corriente abajo con el material en partículas.

#### Sustratos

35 Preferentemente, cada una de las composiciones de catalizador LNT y SCR está dispuesta sobre un sustrato. El sustrato puede ser cualquiera de los materiales típicamente usados para preparar catalizadores, y comprenderá preferentemente una estructura de panal de abeja de cerámica o metal. Puede emplearse cualquier sustrato adecuado, tal como un sustrato monolítico del tipo que tenga conductos de flujo de gas paralelos finos que se extienden a través de una entrada o una cara de salida del sustrato, de manera que los conductos estén abiertos al flujo de fluido a través del mismo (denominados sustratos de panal de flujo continuo). Los conductos, que son  
40 esencialmente trayectos rectos desde su entrada de fluido a su salida de fluido, están definidos por paredes sobre las que el material catalítico está recubierto como un recubrimiento, de modo que los gases que fluyen a través de los conductos entran en contacto con el material catalítico. Los conductos de flujo del sustrato monolítico son canales de pared fina, que pueden tener cualquier forma transversal y un tamaño tal como trapezoidal, rectangular, cuadrado, sinusoidal, hexagonal, ovalado, circular, etc. Dichas estructuras pueden contener de aproximadamente 60 a aproximadamente 600 o más aberturas de entrada de gas (es decir, células) por pulgada cuadrada de sección  
45 transversal.

Las Figs. 3 y 4 ilustran un sustrato de filtro de flujo de pared 50 que tiene una pluralidad de canales bloqueados alternativamente 52 y puede servir como un DPF. Los conductos están encerrados tubularmente por las paredes internas 53 del sustrato de filtro. El sustrato tiene un extremo de entrada 54 y un extremo de salida 56. Los  
50 conductos alternativos están conectados en el extremo de entrada con tapones de entrada 58, y en el extremo de salida con tapones de salida 60 para formar patrones de tablero de ajedrez opuestos en la entrada 54 y salida 56. Un corriente de gas 62 entra a través de la entrada de canal desconectada 64, es detenida por el tapón de salida 60 y se difunde a través de las paredes de canal 53 (que son porosas) al lado de salida 66. El gas no puede volver al lado de entrada de las paredes debido a los tapones de entrada 58. Si se utiliza dicho sustrato, el sistema resultante  
55 podrá eliminar partículas junto con contaminantes gaseosos. Por tanto, un filtro de flujo de pared adecuado es un sustrato de panal de abeja que tiene una pluralidad de conductos que se extienden longitudinalmente formados por

paredes que se extienden longitudinalmente que limitan y que definen dichos conductos, en el que los conductos comprenden conductos de entrada que tienen un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y conductos de salida que tienen un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto. Otros filtros adecuados además de los filtros de flujo de pared de panal de abeja, incluyen, pero sin limitación, filtros de fibra enrollados o compactados, espumas de célula abierta, filtros de metal sinterizado, etc.

Los sustratos del filtro de flujo de pared pueden estar compuestos de materiales tipo cerámicos tales como cordierita,  $\alpha$ -alúmina, carburo de silicio, titanato de aluminio, nitruro de silicio, circonia, mullita, espodumeno, alúmina-sílice-magnesia o silicato de zirconio, o de metal refractario poroso. Los sustratos de flujo de pared también pueden formarse de materiales compuestos de fibra de cerámica. Los sustratos de flujo de pared específicos se forman a partir de cordierita, carburo de silicio y titanato de aluminio. Dichos materiales son capaces de resistir el entorno, particularmente las altas temperaturas, que se encuentran en el tratamiento de las corrientes de escape.

Los sustratos de flujo de pared para su uso en el sistema de la invención pueden incluir panales de pared delgados porosos (monolitos) a través de los cuales pasa la corriente de fluido sin provocar un aumento demasiado grande en la contrapresión o presión a través del artículo. Los sustratos de flujo de pared de cerámica usados en el sistema pueden formarse de un material que tiene una porosidad de al menos 50 % (p. ej., de 50 a 75 %) que tiene un tamaño de poro medio de al menos 5 micrómetros (p. ej., de 5 a 30 micrómetros). En una realización específica, los sustratos pueden tener una porosidad de al menos un 59 % y un tamaño de poro medio de entre 10 y 20 micrómetros. Cuando los sustratos con estas porosidades y estos tamaños medios de poro se recubren con las técnicas descritas a continuación, pueden cargarse niveles adecuados de composiciones catalíticas deseadas sobre los sustratos. Estos sustratos aún pueden conservar características de flujo de escape adecuadas, es decir, contrapresiones aceptables, a pesar de la carga de catalizador. La Patente de los Estados Unidos n.º 4.329.162 se incorpora en el presente documento por referencia con respecto a la divulgación de sustratos de flujo de pared adecuados.

El filtro de flujo de pared poroso se puede catalizar porque la pared del elemento tiene allí o contiene en la misma uno o más materiales catalíticos. Los materiales catalíticos pueden estar presentes en el lado de entrada de la pared del elemento solo, el lado de salida solo, tanto los lados de entrada como de salida, o la pared misma puede consistir en todo, o en parte, del material catalítico. La presente invención incluye el uso de una o más recubrimientos de materiales catalíticos y combinaciones de uno o más recubrimientos de materiales catalíticos en las paredes de entrada y/o salida del elemento.

Los sustratos útiles para los catalizadores de la presente invención también pueden ser de naturaleza metálica y estar compuestos por uno o más metales o aleaciones de metales. Los sustratos metálicos se pueden emplear en diversas formas tales como lámina corrugada o forma monolítica. Los soportes metálicos preferentes incluyen metales resistentes al calor y aleaciones de metales tales como titanio y acero inoxidable, así como otras aleaciones en las que el hierro es un componente sustancial o principal. Dichas aleaciones pueden contener uno o más de níquel, cromo y/o aluminio, y la cantidad total de estos metales puede comprender ventajosamente al menos el 15 % en peso de la aleación, p. ej., 10-25 % en peso de cromo, 3-8 % en peso de aluminio y hasta 20 % en peso de níquel. Las aleaciones también pueden contener cantidades pequeñas o trazas de uno o más de otros metales tales como manganeso, cobre, vanadio, titanio y similares. Emitec fabrica un sustrato metálico representativo disponible en el mercado. Sin embargo, se entenderá que la invención no está limitada a un tipo de sustrato, material o geometría particular. La superficie o los sustratos metálicos se pueden oxidar a altas temperaturas, p. ej., 1000 °C y más, para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones formando una capa de óxido sobre las superficies de los sustratos. Dicha oxidación inducida a alta temperatura puede potenciar la adherencia del soporte de óxido metálico refractario y promover catalíticamente los componentes metálicos al sustrato.

En realizaciones alternativas, una o ambas composiciones de catalizador LNT o SCR pueden depositarse sobre un sustrato de espuma de célula abierta. Dichos sustratos son bien conocidos en la técnica, y típicamente están formados por materiales refractarios, cerámicos o metálicos.

El uso de los catalizadores LNT descritos en el presente documento proporciona una ventaja significativa para el diseño de sistemas de tratamiento de emisiones para motores de combustión pobre. Como el catalizador de LNT tiene una función de almacenamiento de NOx durante los períodos de funcionamiento pobres y una función de generación de NH<sub>3</sub> durante los períodos de funcionamiento ricos, no es necesaria la inclusión de sustratos de catalizador separados para realizar estas dos funciones. Como consecuencia, la carga para preparar y alojar sustratos de catalizador separados está ausente. Además, el uso global del metal del grupo del platino se ve disminuido con el catalizador de LNT de doble función; ya que los catalizadores que promueven el almacenamiento de NOx y los catalizadores que promueven la formación de NH<sub>3</sub> generalmente tienen componentes de metal del grupo del platino en sus composiciones. Por lo tanto, los sistemas de tratamiento de emisiones que tienen un único catalizador LNT en lugar de catalizadores separados para el almacenamiento de NOx y la formación de NH<sub>3</sub> pueden permitir al diseñador del sistema un importante ahorro de costos.

La relación aire/combustible de la composición del gas de escape puede alterarse para proporcionar una corriente

gaseosa rica mediante una serie de procedimientos conocidos por los expertos en la técnica. Los controladores que hacen funcionar periódicamente el motor de combustión pobre en un modo rico, o pueden alterar más directamente la relación aire/combustible de la corriente de escape pueden ser usados. Por ejemplo, la relación aire/combustible puede enriquecerse haciendo funcionar periódicamente el motor en un modo rico usando los bien conocidos  
 5 controles de gestión del motor. Como alternativa, la corriente de gas de escape puede hacerse rica midiendo periódicamente un reductor de hidrocarburo (p. ej., combustible diésel) corriente arriba del catalizador de NSR.

La cantidad de  $\text{NH}_3$  producida durante un período rico depende tanto de la duración como de la intensidad de uso del pulso rico para generar la corriente gaseosa rica. Para los fines de hacer funcionar el sistema de tratamiento de emisiones de la invención durante un período rico, la corriente gaseosa rica generalmente tiene una  $\lambda$  de 0,80 a  
 10 0,995. Preferentemente, la corriente gaseosa rica tiene una  $\lambda$  de 0,90 a 0,95. Durante un período pobre, la corriente gaseosa pobre preferentemente tiene una  $\lambda$  mucho mayor que 1, por ejemplo en el intervalo de 1,5 a 1,8 o más. La duración del período rico generalmente es del 1 al 10 % del período pobre. Dichos parámetros operativos aseguran que se generen niveles adecuados de  $\text{NH}_3$  con una mínima penalización de combustible.

Las velocidades espaciales para el tratamiento de  $\text{NO}_x$  con el sistema de tratamiento de emisiones de la invención a través del catalizador NSR son de 10.000 a 200.000  $\text{h}^{-1}$ . Más preferentemente, la velocidad espacial del gas de escape es de 10.000 a 100.000  $\text{h}^{-1}$ . Las velocidades espaciales del gas de escape a través del catalizador SCR son preferentemente de 10.000 a 300.000  $\text{h}^{-1}$ , y más preferentemente, de 15.000 y 150.000  $\text{h}^{-1}$ .

#### Composición del catalizador LNT

La composición de catalizador de LNT usada en el sistema de la invención contiene un sorbente de  $\text{NO}_x$  y un componente de metal del grupo del platino dispersado sobre un soporte de óxido de metal refractario. Además, la composición de catalizador de LNT opcionalmente contiene opcionalmente otros componentes tales como componentes de almacenamiento de oxígeno que afectan significativamente la cantidad de  $\text{NH}_3$  formada durante un período rico de funcionamiento.

El catalizador de LNT puede tomar cualquier forma tal como partículas autoportantes (p. ej., comprimidos, perlas) o como un monolito de panal de abejas sólido formado de la composición de catalizador. Sin embargo, la composición de catalizador de LNT está dispuesta preferentemente como un recubrimiento o como una combinación de recubrimientos (para formar un compuesto de catalizador en capas) sobre un sustrato cerámico o metálico. En realizaciones preferentes de la invención, el catalizador de LNT está en forma de una capa única, o un compuesto de catalizador de dos capas con la capa inferior adherida al sustrato y la capa superior que se superpone a la capa inferior.

La composición de catalizador de LNT comprende al menos un componente de captura de  $\text{NO}_x$  (p. ej., Ba, Mg, etc.) y un soporte. El soporte está compuesto por al menos un óxido metálico refractario de alta área superficial tal como alúmina, titanía, zirconia; mezclas de alúmina con una o más de titanía, zirconia y ceria; ceria recubierta con alúmina o titanía recubierta con alúmina. El óxido metálico refractario puede contener un óxido o un óxido mixto tal como sílice-alúmina, aluminosilicatos que pueden ser amorfos o cristalinos, alúmina-zirconia, alúmina-cromo, alúmina-ceria y similares. Los óxidos metálicos refractarios preferentes son gamma alúmina, ceria recubierta con alúmina y titanía recubierta con alúmina. Es ventajoso que el soporte preferente pueda contener elementos alcalinotérreos dispersados (p. ej., bario) y el catalizador puede comprender además ceria en forma de partículas.

Típicamente, el óxido metálico refractario tendrá un área superficial específica de aproximadamente 50 a aproximadamente 300  $\text{m}^2/\text{g}$ . El soporte se presenta típicamente en una cantidad de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 7,0  $\text{g}/\text{pulgada}^3$ , siendo esta cantidad la cantidad total en realizaciones con dos o más capas de catalizador. En realizaciones de la invención en las que hay dos capas, el soporte elegido para la capa inferior no necesita ser, pero es convenientemente, el mismo que el elegido para la capa superior. Además, la cantidad del soporte en la capa inferior no necesita ser la misma que en la capa superior, siempre que las cantidades de los soportes en las capas inferior y superior sean suficientes para proporcionar un rendimiento deseable.

Se dispersará sobre el soporte uno o más componentes metálicos del grupo del platino, p. ej., platino, paladio, rodio y mezclas de los mismos. Estos componentes del catalizador de LNT promueven la oxidación y la reducción de especies de nitrógeno. La cantidad de carga del componente metálico del grupo del platino estará en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 250  $\text{g}/\text{pie}^3$ , y preferentemente, la cantidad estará en el intervalo de 50 a 200  $\text{g}/\text{pie}^3$ , siendo estas cantidades la cantidad total en realizaciones con dos o más capas de catalizador. En este caso de nuevo, en realizaciones de la invención en las que se usa un compuesto catalizador de dos capas, el componente metálico del grupo del platino elegido para la capa inferior no necesita ser, pero es convenientemente, el mismo que el elegido para la capa superior. Además, la cantidad del componente metálico del grupo del platino en la capa inferior no necesita ser la misma que en la capa superior, siempre que las cantidades de los componentes metálicos del grupo del platino en las capas inferior y superior estén dentro del intervalo anterior.

Para los fines de la presente invención, el catalizador de LNT también contiene al menos un componente sorbente de NOx para asegurar una capacidad de almacenamiento de NOx adecuada. Además, la capacidad de almacenamiento de NOx afecta significativamente la capacidad del catalizador LNT para formar NH<sub>3</sub>, ya que la formación de NH<sub>3</sub> durante un período de funcionamiento rico está en parte limitada por el suministro de NOx almacenado (es decir, como nitrato de metal). Típicamente, el componente sorbente de NOx está presente en una cantidad de al menos 0,1 g/pulgada<sup>3</sup>, tal como de 0,1 a 4,0 g/pulgada<sup>3</sup> para asegurar un almacenamiento adecuado de NOx. Más preferentemente, hay al menos aproximadamente 0,2 g/pulgada<sup>3</sup> de sorbente de NOx, y aún más preferentemente, al menos 0,3 g/pulgada<sup>3</sup> de sorbente de NOx en la composición. Un componente sorbente de NOx adecuado comprende un compuesto oxigenado básico de un elemento alcalinotérreo seleccionado de entre magnesio, calcio, estroncio o bario y mezclas de los mismos y un compuesto oxigenado de un elemento de tierras raras que consiste en cerio. El cerio puede contener además lantano, neodimio y praseodimio como impureza.

Un componente de la composición del catalizador LNT que afecta el almacenamiento de NOx y a la formación de NH<sub>3</sub> es la ceria. Mientras que el componente de ceria mejora la capacidad de captura de NOx a temperaturas más bajas, una concentración demasiado grande del componente puede limitar la cantidad de NH<sub>3</sub> que se puede formar durante el funcionamiento pobre y rico normal. Los solicitantes creen que la presencia de una cantidad demasiado alta del componente de ceria consumirá una gran parte de los reductores durante el transitorio rico. Como resultado, se necesita una cantidad adicional de reductor para inducir la formación de una cantidad adecuada de NH<sub>3</sub>, lo que da como resultado un aumento en la penalización del combustible.

El componente de ceria se puede dispersar sobre el soporte de óxido metálico refractario mediante, por ejemplo, la dispersión de un precursor soluble (p. ej., nitrato de cerio) sobre el soporte de óxido metálico refractario. Como alternativa, el componente se proporciona en forma de partículas en la composición. Por forma de partículas se entiende que una composición está en un sólido, preferentemente como partículas finas que pueden ser tan pequeñas como de 1 a 15 micrómetros de diámetro o más pequeñas, a diferencia de dispersarse en solución en el recubrimiento del metal de base. Otros elementos de tierras raras como impureza pueden estar presentes en la ceria.

En algunas realizaciones, el componente de ceria puede estar compuesto de un material en partículas finas a granel de compuesto de zirconia de metal de tierras raras co-formado (p. ej., un compuesto de ceria-zirconia) tal como están disponibles en el mercado o son fácilmente evidentes para los expertos en la técnica. Por ejemplo, los compuestos co-formados se describen en la Patente de los Estados Unidos n.º 5.057.483. Estas partículas no reaccionan con el recubrimiento de alúmina estabilizado y pueden mantener un área superficial BET de más de 40 m<sup>2</sup>/g tras la exposición a 900 °C durante un largo período de tiempo.

Otros componentes que se pueden añadir a la composición de LNT incluyen otros metales de transición como el zirconio. Si se usan, dichos componentes de metal de transición están típicamente presentes en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5 g/pulgada<sup>3</sup>.

Los compuestos de catalizador de LNT se pueden preparar fácilmente mediante procedimientos bien conocidos en la técnica anterior.

Las composiciones de LNT deseadas específicas son similares a las divulgadas en la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos n.º 61/076.560 (Wan), presentada el viernes, 27 de junio de 2008, que se incorpora en el presente documento por referencia. Dichas composiciones de LNT muestran una buena actividad de reducción de NOx/almacenamiento de NOx a una temperatura de escape de 100 a 600 °C, y más particularmente, a temperaturas de 150 a 450 °C. Además, dichas composiciones de catalizador LNT muestran estabilidad térmica excelente y la capacidad de eliminar compuestos de azufre en condiciones moderadas. Curiosamente, la ceria en el LNT en forma de partículas con la presencia de metales del grupo del platino no solo potencia la eficiencia de captura de NOx a temperaturas más bajas (especialmente por debajo de 250 °C) en condiciones pobres netas, sino que también puede activar la conversión de óxidos de nitrógeno adsorbidos en una condición rica neta a la misma baja temperatura.

La composición de catalizador de LNT puede comprender una capa de recubrimiento superior y una capa de recubrimiento de capa inferior. La capa de recubrimiento superior comprende al menos un catalizador de metal precioso soportado y ceria como un componente de captura de NOx. La capa de recubrimiento superior está sustancialmente libre de componentes alcalinotérreos, que se cree que dificultan la conversión de óxidos de nitrógeno adsorbidos sobre los componentes de metales preciosos en condiciones netas ricas a bajas temperaturas (típicamente < 250 °C). La composición de recubrimiento superior es capaz de oxidar NOx a temperaturas por debajo de 200 °C. Además, la capa de recubrimiento superior es capaz de reducir eficazmente monóxidos de carbono no quemados a temperaturas por debajo de 200 °C. La capa de capa inferior comprende al menos un componente de captura de NOx en contacto íntimo con al menos un catalizador de metal precioso soportado para el tratamiento de las emisiones de gases de escape. Preferentemente, la capa de capa inferior comprende al menos un elemento alcalinotérreo y/o un elemento de tierras raras como componentes de captura de NOx.

En una realización, la trampa/catalizador de NOx pobre puede comprender una composición de captura/catalizador, que comprende dos capas de recubrimiento diferentes recubiertas sobre un único sustrato o miembro de soporte, una capa (p. ej., una capa de recubrimiento superior) sobre la parte superior de la otra (p. ej., una capa de recubrimiento de capa inferior). En esta realización, la capa de recubrimiento de capa inferior se recubre sobre toda la longitud axial de un sustrato (p. ej., un monolito de flujo continuo) y la capa de recubrimiento superior se recubre sobre toda la longitud axial de la capa de recubrimiento de capa inferior. De acuerdo con la presente invención, la capa de recubrimiento superior comprende al menos un metal precioso soportado para el tratamiento de las emisiones de gases de escape, y opcionalmente puede contener zirconia, pero está desprovista de cualquier componente alcalino o alcalinotérreo. La capa de capa inferior puede contener al menos un componente de captura de NOx o adsorbente de NOx, que adsorbe selectivamente y convierte los óxidos de nitrógeno de las corrientes de gases de escape a temperaturas de funcionamiento más altas. La capa de recubrimiento de capa inferior también puede contener al menos un catalizador de metal precioso para el tratamiento de las emisiones de gases de escape. En condiciones de combustión pobre, las capas de recubrimiento de la presente invención pueden almacenar simultáneamente óxidos de nitrógeno (NOx) y catalizan la conversión de hidrocarburos y monóxido de carbono en las corrientes de gases de escape. En condiciones de regeneración ricas adecuadas; los catalizadores contenidos en ambas capas de recubrimiento superior y de capa inferior pueden convertir el NOx almacenado.

El compuesto de catalizador LNT se puede preparar fácilmente en capas sobre un sustrato de panal de abeja monolítico. Para la capa inferior, se suspenden partículas finamente divididas de un óxido metálico refractario de alta área superficial tal como gamma alúmina y otros componentes del catalizador en un vehículo adecuado, p. ej., agua. El sustrato puede sumergirse entonces una o más veces en dicha suspensión o la suspensión puede recubrirse sobre el sustrato (p. ej., sustrato de panal de abeja de flujo continuo) de manera que se depositará sobre el sustrato la carga deseada del óxido metálico, p. ej., aproximadamente 1,5 a aproximadamente 6,0 g/pulgadas<sup>3</sup>. Los componentes tales como los metales del grupo del platino, óxidos de metales de transición, estabilizadores, promotores y el componente sorbente de NOx se pueden incorporar en la suspensión como una mezcla de compuestos o complejos solubles en agua o dispersables en agua. Posteriormente, el sustrato recubierto se calcina calentando, p. ej., de 400 a 600 °C durante 1 a 3 horas.

Típicamente, el componente metálico del grupo del platino, p. ej., el componente de platino, se dispersa en el óxido de metal refractario, p. ej., alúmina activada, usando una sal o complejo metálico del grupo del platino (o precursor metálico del grupo del platino). Para los fines de la presente invención, la expresión "precursor de metal del grupo del platino" significa cualquier compuesto, complejo o similar que, tras la calcinación o el uso del mismo, se descompone o de otro modo se convierte a una forma catalíticamente activa, generalmente el metal o el óxido de metal. Se pueden usar compuestos solubles en agua o compuestos dispersables en agua o complejos del componente metálico siempre que el medio líquido usado para impregnar o depositar el componente metálico sobre las partículas de soporte de óxido metálico refractario no reaccione negativamente con el metal o su compuesto o su complejo u otros componentes que pueden estar presentes en la composición del catalizador y pueden eliminarse del componente metálico por volatilización o descomposición al calentar y/o aplicar un vacío. En algunos casos, la finalización de la eliminación del líquido puede no tener lugar hasta que el catalizador se ponga en uso y se someta a las altas temperaturas encontradas durante el funcionamiento. En general, tanto desde el punto de vista de los aspectos económicos como ambientales, se prefieren soluciones acuosas de compuestos solubles o complejos de los metales del grupo del platino. Por ejemplo, compuestos adecuados son ácido cloroplátnico, hidróxido de platino solubilizado con amina, nitrato de paladio o cloruro de paladio, cloruro de rodio, nitrato de rodio, cloruro de hexamina rodio, etc. Durante la etapa de calcinación, o al menos durante la fase inicial de uso del compuesto, dichos compuestos se convierten en una forma catalíticamente activa del metal o un compuesto del mismo.

Un procedimiento preferente para formar la capa inferior del compuesto catalizador en capas de la invención es preparar una mezcla de una solución de un precursor de metal del grupo del platino y al menos un soporte de óxido de metal refractario de alta área superficial finamente dividido, p. ej., gamma alúmina, que está suficientemente seco para absorber sustancialmente toda la solución para formar una suspensión. Preferentemente, la suspensión que es ácida, tiene un pH de aproximadamente 3 a menos de 7. El pH de la suspensión se puede reducir mediante la adición de una cantidad menor de un ácido inorgánico u orgánico tal como ácido clorhídrico o nítrico, preferentemente ácido acético, a la suspensión. Posteriormente, el componente sorbente de NOx y los componentes opcionales de metal de transición, estabilizadores y/o promotores pueden añadirse a la suspensión.

En una realización particularmente preferente, la suspensión se tritura después para dar como resultado sustancialmente todos los sólidos que tienen tamaños de partícula de menos de 20 micrómetros, es decir, 1-15 micrómetros, en un diámetro medio. La trituration puede realizarse en un molino de bolas u otro equipo similar, y el contenido de sólidos de la suspensión puede ser, p. ej., 20-60 % en peso, preferentemente 25-45 % en peso.

La capa superior se prepara después y se deposita sobre la capa inferior del compuesto calcinado de una manera similar a la descrita anteriormente. Después de que se hayan completado todas las operaciones de recubrimiento, el compuesto entonces se calcina de nuevo mediante calentamiento, p. ej., a 400 a 600 °C durante 1-3 horas.

Catalizador SCR

No todos los catalizadores de SCR conocidos que se comprobó que tratan eficazmente NOx en un escape pobre son adecuados para su uso corriente abajo del catalizador de LNT. Por ejemplo, las composiciones de zeolita intercambiadas con metales base (p. ej., cobre, hierro) (p. ej., Cu-Y y Fe-beta) o composiciones basadas en vanadia (p. ej., V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>) no son suficientes para proporcionar la conversión de NH<sub>3</sub> deseable. Estos catalizadores SCR, bien no tienen suficiente estabilidad térmica durante el funcionamiento de LNT pobre y rico o bien muestran un bajo almacenamiento de NH<sub>3</sub> para capturar el NH<sub>3</sub> producido de LNT. Por tanto, la técnica continúa buscando un catalizador SCR que se pueda usar eficazmente en combinación con el LNT.

En una realización específica del sistema de tratamiento de emisiones, el catalizador SCR se forma a partir de un material de zeolita intercambiada con un metal base. Dichas composiciones de catalizador de SCR se describen, por ejemplo, en la Pub. de Solicitud de Patente de los Estados Unidos n.º 2008/0202107 (Boorse), que se incorpora por referencia en el presente documento. Las composiciones divulgadas en Boorse incluyen tamiz molecular de chabacita intercambiada con Cu. En una realización preferente, la zeolita incluye un componente de cobre. En una realización particularmente específica, el Cu/CHA es un cobre-SSZ-13. Los tamices moleculares que muestran estructuras similares a la chabacita tal como SAPO también se encuentran efectivos. Por tanto, en una realización específica, el Cu/SAPO es un cobre-SAPO-34.

Cuando se depositan sobre los sustratos de monolito de panal de abejas, dichas composiciones de catalizador de SCR se depositan a una concentración de al menos 0,5 g/pulgada<sup>3</sup> para asegurar que se logra la reducción de NH<sub>3</sub> deseada y para asegurar la durabilidad adecuada del catalizador durante un uso prolongado. Una realización preferente proporciona que el catalizador SCR se carga en un vehículo en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 2,5 g/pulgada<sup>3</sup> (o de 0,5 a 2,0 g/pulgada<sup>3</sup>, o incluso de 0,5 a 1,5 g/pulgada<sup>3</sup>). En una realización específica, las composiciones de SCR están dispuestas en un monolito de flujo de pared (p. ej., un DPf).

Otro catalizador particularmente útil de acuerdo con una o más realizaciones de la invención comprende un tamiz molecular que tiene la estructura cristalina de CHA. Los tamices moleculares que tienen la estructura cristalina de CHA pueden incluir tamices moleculares no zeolíticos (p. ej., SAPO). Los tamices moleculares que tienen la estructura cristalina de CHA también incluyen zeolitas.

De acuerdo con una o más realizaciones, pueden prepararse recubrimientos de tamices moleculares zeolíticos cargados con metal que tienen la estructura CHA usando un aglutinante. De acuerdo con una o más realizaciones, el uso de un aglutinante de ZrO<sub>2</sub> procedente de un precursor adecuado tal como acetato de zirconilo o cualquier otro precursor de zirconio adecuado tal como nitrato de zirconilo. En una realización, el aglutinante de acetato de zirconilo proporciona un recubrimiento catalítico que permanece homogéneo e intacto después del envejecimiento térmico, por ejemplo, cuando el catalizador se expone a temperaturas elevadas de al menos aproximadamente 600 °C, por ejemplo, aproximadamente 800 °C y más, y entornos de alto vapor de agua de aproximadamente 10 % o más. Mantener el recubrimiento intacto es beneficioso porque el recubrimiento suelto o libre podría taponar el propio CSF si el CSF contiene el recubrimiento SCR, o taponar el CSF corriente abajo si se coloca un catalizador SCR de flujo continuo delante del CSF, lo que hace que aumente la contrapresión. Otros aglutinantes potencialmente adecuados incluyen, pero sin limitación, alúmina y sílice. Los aglutinantes de alúmina incluyen óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, y oxihidróxidos de aluminio. También se pueden usar sales de aluminio y formas coloidales de alúmina. Los aglutinantes de sílice incluyen diversas formas de SiO<sub>2</sub>, incluida la sílice coloidal. Además, las composiciones aglutinantes pueden incluir cualquier combinación de zirconia, alúmina y sílice.

#### 40 Tamices moleculares que tienen la estructura cristalina CHA

Una realización de la invención se refiere a un catalizador que comprende una zeolita que tiene la estructura cristalina de CHA y una relación molar de sílice a alúmina superior a aproximadamente 15 y una relación atómica de cobre a aluminio que excede aproximadamente 0,25. En una realización específica, la relación molar de sílice a alúmina es de aproximadamente 15 a aproximadamente 256 y la relación atómica de cobre a aluminio es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,50. En una realización más específica, la relación molar de sílice a alúmina es de aproximadamente 25 a aproximadamente 40. En una realización incluso más específica, la relación molar de sílice a alúmina es de aproximadamente 30. En una realización particular, la relación atómica de cobre a aluminio es de aproximadamente 0,30 a aproximadamente 0,50. En una realización específica, la relación atómica de cobre a aluminio es de aproximadamente 0,40. En una realización específica, la relación molar de sílice a alúmina es de aproximadamente 25 a aproximadamente 40 y la relación atómica de cobre a aluminio es de aproximadamente 0,30 a aproximadamente 0,50. En otra realización específica, la sílice a la alúmina es de aproximadamente 30 y la relación atómica de cobre a alúmina es de aproximadamente 0,40.

En una realización particular, el catalizador contiene cobre intercambiado con iones y una cantidad de cobre suficiente para mantener el rendimiento de conversión de NOx del catalizador en una corriente de gas de escape que contiene óxidos de nitrógeno después del envejecimiento hidrotérmico del catalizador. En una realización particular, el catalizador contiene al menos aproximadamente 2,00 por ciento en peso de óxido de cobre.

En una realización, un artículo catalítico comprende un sustrato de panal de abeja que tiene una zeolita que tiene la estructura cristalina de CHA depositada sobre el sustrato, teniendo la zeolita una relación molar de sílice a alúmina mayor que aproximadamente 15 y una relación atómica de cobre a aluminio que excede de aproximadamente 0,25 y que contiene una cantidad de cobre que excede la capacidad de intercambio iónico. En una realización específica, puede estar presente un exceso de cobre en una cantidad suficiente para evitar la degradación hidrotérmica de la estructura del catalizador. El catalizador puede comprender además un aglutinante.

En una realización de la invención, se proporcionan zeolitas que tienen la estructura de CHA tal como chabacita. En una o más realizaciones, se proporciona una zeolita que tiene la estructura cristalina de CHA y una relación molar de sílice a alúmina mayor que aproximadamente 15 y una relación atómica de cobre a aluminio que excede de aproximadamente 0,25. En realizaciones específicas, la relación molar de sílice a alúmina es de aproximadamente 30 y la relación atómica de cobre a aluminio es de aproximadamente 0,40. Otras zeolitas que tienen la estructura de CHA, incluyen, pero sin limitación, SSZ-13, LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, ZK-14 e ZYT-6.

En otra realización de la invención, un artículo de catalizador comprende un sustrato de panal de abeja que tiene un tamiz molecular no zeolítico que tiene la estructura cristalina de CHA tal como SAPO depositada sobre el sustrato. En una realización específica, está presente una cantidad suficiente de cobre para evitar la degradación hidrotérmica de la estructura del catalizador y para mantener el rendimiento del catalizador. El catalizador puede comprender además un aglutinante.

La síntesis de los tamices moleculares que tienen la estructura de CHA se puede llevar a cabo de acuerdo con diversas técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, en una síntesis típica de SSZ-13, una fuente de sílice, una fuente de alúmina y un agente director orgánico se mezclan en condiciones acuosas alcalinas. Las fuentes típicas de sílice incluyen diversos tipos de sílice pirógena, sílice precipitada y sílice coloidal, así como alcóxidos de silicio. Las fuentes típicas de alúmina incluyen boehmitas, pseudo boehmitas, hidróxidos de aluminio, sales de aluminio tales como sulfato de aluminio y alcóxidos de aluminio. El hidróxido de sodio típicamente se añade a la mezcla de reacción, pero no es necesario. Un agente director típico para esta síntesis es el hidróxido de adamantiltrimetilamonio, aunque se pueden sustituir o añadir otras aminas y/o sales de amonio cuaternario al último agente director. La mezcla de reacción se calienta en un vaso a presión con agitación para producir el producto SSZ-13 cristalino. Las temperaturas de reacción típicas están en el intervalo de 150 y 180 °C. Los tiempos de reacción típicos están entre 1 y 5 días.

Al final de la reacción, el producto se filtra y se lava con agua. Como alternativa, el producto puede centrifugarse. Los aditivos orgánicos se pueden usar para ayudar con la manipulación y el aislamiento del producto sólido. El secado por pulverización es una etapa opcional en el procesamiento del producto. El producto sólido se trata térmicamente en aire o nitrógeno. Como alternativa, cada tratamiento con gas se puede aplicar en diversas secuencias, o se pueden aplicar mezclas de gases. Las temperaturas de calcinación típicas están en el intervalo de 400 °C a 700 °C.

Los catalizadores de zeolita CuCHA y los catalizadores de tamiz molecular CuSAPO de acuerdo con una o más realizaciones de la invención se pueden utilizar en procedimientos catalíticos que implican condiciones oxidantes e/o hidrotérmicas, por ejemplo en temperaturas superiores a aproximadamente 600 °C, por ejemplo, por encima de 800 °C y en presencia de aproximadamente 10 % de vapor de agua. Más específicamente, se ha encontrado que los catalizadores que se han preparado de acuerdo con las realizaciones de la invención tienen estabilidad hidrotérmica superior en comparación con las zeolitas CuY y FeBeta. Los catalizadores de zeolita CuCHA y los catalizadores de tamiz molecular CuSAPO preparados de acuerdo con las realizaciones de la invención cuando se combinan con el LNT como sistema catalítico pueden producir una actividad de reducción de NOx total mejorada y sustancialmente reducir o eliminar la liberación grande de amoníaco, especialmente después de envejecer a temperaturas elevadas de al menos aproximadamente 600 °C, por ejemplo, aproximadamente 800 °C, y entornos de alto vapor de agua de aproximadamente 10 % o más. CuCHA y CuSAPO tienen altas actividades intrínsecas que permiten el uso de cantidades menores de material catalizador, que a su vez debería reducir la contrapresión de los sustratos de panal de abeja recubiertos con recubrimientos de los catalizadores. En una o más realizaciones, el envejecimiento hidrotérmico a alta temperatura se refiere a la exposición del catalizador a una temperatura de aproximadamente 800 °C en entornos de alto vapor de agua de aproximadamente 10 % o más, durante al menos aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas.

La experimentación ha indicado que el rendimiento mejorado de los catalizadores de CuCHA de acuerdo con las realizaciones de la invención está asociado con la carga de Cu. Mientras que el Cu puede intercambiarse para aumentar el nivel de Cu asociado con los sitios de intercambio en la estructura de la zeolita, se ha encontrado que es beneficioso dejar el Cu no intercambiado en forma de sal, por ejemplo, como CuSO<sub>4</sub> dentro del catalizador de zeolita. Tras la calcinación, la sal de cobre se descompone en CuO, que puede denominarse en el presente documento "cobre libre" o "cobre móvil". De acuerdo con una o más realizaciones, este Cu libre es tanto activo como selectivo, lo que da como resultado una baja formación de N<sub>2</sub>O cuando se usa en el tratamiento de una corriente de gas que contiene óxidos de nitrógeno. Inesperadamente, se ha encontrado, que este Cu "libre" transmite mayor estabilidad en catalizadores CuCHA sometidos a envejecimiento térmico a temperaturas de hasta aproximadamente

800 °C.

5 Aunque no se pretende que las realizaciones de la invención se vinculen por un principio particular, se cree que las aberturas de canal relativamente pequeñas del tamiz molecular que tienen estructura de CHA no permiten que los hidrocarburos de gran peso molecular (HC) típicos del combustible diésel entren y adsorban dentro de la estructura CHA. A diferencia de otras zeolitas como Beta o ZSM5, los catalizadores de CHA preparados de acuerdo con las realizaciones de la invención tienen una afinidad relativamente baja para adsorber estas especies de HC de gran peso molecular. Esta es una propiedad beneficiosa para su uso en catalizadores de reducción catalítica selectiva (SCR).

10 Cuando está en uso, la corriente de gas de escape se puede poner en contacto con un catalizador preparado de acuerdo con las realizaciones de la presente invención. Por ejemplo, los catalizadores CuCHA y CuSAPO fabricados de acuerdo con las realizaciones de la presente invención son muy adecuados para tratar el escape de motores, incluyendo motores diésel.

Sin pretender limitar la invención de ninguna manera, las realizaciones de la presente invención se describirán más completamente mediante los siguientes ejemplos.

### 15 EJEMPLOS

Se formó un sistema de emisiones preparando, de acuerdo con los procedimientos expuestos en el presente documento, un catalizador de oxidación, un catalizador LNT que tiene una capa de recubrimiento de capa inferior conjuntamente con una capa de recubrimiento de capa superior y un catalizador SCR que comprende cobre SSZ-13 (CuCHA) o cobre SAPO-34 (CuSAPO).

### 20 EJEMPLO 1

El catalizador de oxidación se dispuso sobre un sustrato monolítico de flujo continuo, que tiene un volumen de 0,83 l (50 pulgadas<sup>3</sup>), una densidad celular de 300 células por pulgada cuadrada y un espesor de pared de aproximadamente 125 µm. El catalizador contenía un recubrimiento de 2,5 g/pulgadas<sup>3</sup> de alúmina activada que portaba 40 g/pie<sup>3</sup> de Pt y 8 g/pie<sup>3</sup> de Pd y 0,5 g/pulgada<sup>3</sup> de zeolita H-beta.

25 El catalizador LNT estratificado se dispuso sobre un sustrato monolítico de flujo continuo, que tenía un volumen de 2,5 l (152 pulgadas<sup>3</sup>), una densidad celular de 400 células por pulgada cuadrada y un espesor de pared de aproximadamente 100 µm. La capa inferior contenía un recubrimiento de 3,84 g/pulgadas<sup>3</sup> de alúmina activada que contenía un 10 % de ceria y un 18 % de BaO, 1,1 g/pulgadas<sup>3</sup> de ceria (87 % de la ceria en forma de partículas), 0,24 g/pulgadas<sup>3</sup> de MgO y 0,096 g/pulgadas<sup>3</sup> de ZrO<sub>2</sub>. El recubrimiento de capa inferior contenía 34,3 g/pie<sup>3</sup> de Pt y 30 4,3 g/pie<sup>3</sup> de Pd. La capa superior contenía un recubrimiento de 0,7 g/pulgadas<sup>3</sup> de alúmina activada que portaba 21,7 g/pie<sup>3</sup> de Pt y 2,7 g/pie<sup>3</sup> de Pd y 0,5 g/pulgadas<sup>3</sup> de ceria que portaba 7,0 g/pie<sup>3</sup> de Rh, sin que estuviera presente ningún componente alcalinotérreo sustancial en el recubrimiento de la capa superior. El catalizador LNT estratificado resultante contenía un total de 56 g/pie<sup>3</sup> de Pt, 7 g/pie<sup>3</sup> de Pd y 7 g/pie<sup>3</sup> de Rh.

35 El catalizador SCR CuCHA se dispuso sobre un sustrato monolítico de flujo continuo, que tiene un volumen de 1,5 l (91,5 pulgadas<sup>3</sup>), una densidad celular de 400 células por pulgada cuadrada y un espesor de pared de aproximadamente 150 µm. La zeolita CHA era la composición SSZ-13. La carga de cobre en la zeolita fue del 3,2 % en peso y la carga de recubrimiento total en el monolito fue de 2,4 g/pulgada<sup>3</sup>.

40 El catalizador SCR CuSAPO se dispuso sobre un sustrato monolítico de flujo continuo, que tiene un volumen de 1,5 l (91,5 pulgadas<sup>3</sup>), una densidad celular de 400 células por pulgada cuadrada y un espesor de pared de aproximadamente 150 µm. El tamiz molecular de SAPO mostraba una composición de SAPO-34 que tenía una relación molar de sílice a alúmina de aproximadamente 0,67. La carga de cobre en el tamiz molecular fue de 2,2 % en peso y la carga de recubrimiento total fue de 2,0 g/pulgada<sup>3</sup>.

### EJEMPLO

#### COMPARATIVO 2

45 Se formó un sistema de emisiones preparando el catalizador LNT del Ejemplo 1 en ausencia de cualquiera de los catalizadores SCR.

### EJEMPLO

#### DE PRUEBA 3

Se tomaron muestras de núcleo de cada uno de los catalizadores de flujo continuo mencionados anteriormente en el Ejemplo 1. El tamaño de la muestra de núcleo individual fue de 0,75 "(D) x 0,42" (L) para DOC, 0,75 "(D) x 1,25" (L) para LNT y 0,75 "(D) x 0,75" (L) para SCR. Se ensamblaron tres conjuntos de muestras del sistema en un reactor de laboratorio individual respectivamente. La distancia de cada elemento catalizador en el reactor de laboratorio fue de 0,25". Los sistemas de emisiones del Ejemplo 1 de la presente invención (es decir, DOC + LNT + Cu-CHA y DOC + LNT + Cu-SAPO) y el Ejemplo comparativo 2 (es decir, (DOC + LNT solamente) se envejecieron individualmente. Los procedimientos de envejecimiento consistieron en dos etapas. Primero, el sistema catalizador se envejeció a 800 °C en aire fluido con 10 % de vapor durante 5 horas. A continuación, el sistema catalítico se sometió a un protocolo de envejecimiento cíclico que consistía en un modo de sulfatación (1 g de carga S/L) a 300 °C y un modo de desulfatación (ciclo entre 10 segundos pobre y 15 segundos rico ( $\lambda = 0,9$ ) durante 5 minutos) a 700 °C (temperatura del lecho LNT). El envejecimiento cíclico se desarrolló durante 40 ciclos. Después del envejecimiento, se evaluó el sistema catalítico en un equipo de prueba de reactor con un aparato analítico FTIR. Las evaluaciones se realizaron con 12 ciclos de una exposición de gas pobre de 120 segundos y luego seguidos de una exposición de gas rico de 5 segundos. El gas pobre consistió en 200 ppm de NO, 5 % de CO<sub>2</sub>, 5 % de H<sub>2</sub>O, 10 % de O<sub>2</sub> y resto de N<sub>2</sub>. El gas rico ( $\lambda=0,95$ ) contenía 2,36 % de CO, 0,78 % de H<sub>2</sub>, 0,95 % de O<sub>2</sub>, 5 % de CO<sub>2</sub>, 5 % de H<sub>2</sub>O, 1500 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y resto de N<sub>2</sub>. La velocidad espacial durante la prueba se mantuvo constante a 60.000 h<sup>-1</sup> (basado en el volumen de LNT). El porcentaje de formación de NH<sub>3</sub> se controló a lo largo de la prueba y se indicó como un número medio de ciclos basado en la entrada total de NO<sub>x</sub> en la prueba. La capacidad de captura de NO<sub>x</sub> del sistema se midió después del final de la 12<sup>a</sup> exposición rica y se presentó como la cantidad de NO<sub>x</sub> eliminada del sistema cuando se alcanzó un 80 % de ciclo de conversión de NO<sub>x</sub>.

Tal como se muestra en las Fig. 5A y 5B, el sistema catalítico que comprende SCR Cu-CHA o SCR Cu-SAPO (se muestra como la línea densa o gruesa en la Fig. 5A y 5B) colocado detrás de un LNT del Ejemplo 1 redujo sustancialmente y/o eliminó de forma efectiva el gran avance de NH<sub>3</sub> (pico de amoníaco) durante las operaciones cíclicas en las que se generan grandes cantidades de NH<sub>3</sub> por el LNT durante el transitorio rico. Como se puede ver en las figuras, de acuerdo con las realizaciones que incluyen SCR CuCHA o SCR CuSAPO colocados corriente abajo del LNT pueden reducir y/o eliminar sustancialmente picos de amoníaco durante la operación rica transitoria. Tal como se usa en el presente documento, reducir sustancialmente se refiere a una reducción de al menos aproximadamente 50 %, 60 %, 70 %, 80 % y 90 % o más en el amoníaco producido durante la operación rica transitoria. Al eliminar un pico en las emisiones de amoníaco, se puede evitar la posibilidad de exceder un límite reglamentario para las emisiones de amoníaco. Por tanto, seleccionando el catalizador de SCR adecuado y la cantidad de catalizador, el pico de amoníaco puede suprimirse por debajo de un límite predeterminado. Como se indica en la Fig. 5C y la Fig. 5D, el sistema catalizador que comprende Cu-CHA o Cu-SAPO colocado detrás del LNT del Ejemplo 1 mejoró enormemente el rendimiento del sistema y potenció significativamente la capacidad de captura de NO<sub>x</sub> del sistema.

#### 35 EJEMPLO 4

Se formó un sistema de emisiones preparando, de acuerdo con los procedimientos expuestos en el presente documento, un catalizador LNT que tiene una estructura de 2 capas y un catalizador SCR corriente abajo que comprende cobre-SSZ-13 (CuCHA) en un filtro de partículas diésel (DPF).

40 El catalizador de LNT se dispuso en un sustrato monolítico de flujo continuo, que tenía un volumen de 2,5 l (152 pulgadas<sup>3</sup>), una densidad celular de 400 células por pulgada cuadrada y un espesor de pared de aproximadamente 100  $\mu$ m. La preparación del LNT fue esencialmente la misma que la descrita en el Ejemplo 1, excepto la carga de PGM. La capa inferior contenía 63 g/pie<sup>3</sup> de Pt y y 6,5 g/pie<sup>3</sup> de Pd y la pared interior de la capa superior 40 g/pie<sup>3</sup> de Pt y 4 g/pie<sup>3</sup> de Pd sobre alúmina activada y 6,5 g/pie<sup>3</sup> sobre ceria. El catalizador LNT estratificado resultante contenía un total de 103 g/pie<sup>3</sup> de Pt, 10,5 g/pie<sup>3</sup> de Pd y 6,5 g/pie<sup>3</sup> de Rh.

45 El catalizador SCR CuCHA se dispuso sobre un sustrato de filtro de flujo de pared, que tiene un volumen de 2,5 l (152 pulgadas<sup>3</sup>), una densidad celular de 300 células por pulgada cuadrada y un espesor de pared de aproximadamente 300  $\mu$ m. La carga del recubrimiento sobre el filtro fue de aproximadamente 1,5 g/pulgada<sup>3</sup> y contenía 3 % en peso de Cu. EL SCR cubría a lo largo del 100 % de la longitud del DPF.

#### EJEMPLO

#### 50 COMPARATIVO 5

Se formó un sistema de emisiones preparando el catalizador de LNT del Ejemplo 4 y en ausencia del catalizador de SCR corriente abajo en un filtro para mostrar el efecto del catalizador de SCR corriente abajo sobre un filtro.

#### EJEMPLO

#### DE PRUEBA 6

Los sistemas de emisiones del Ejemplo 4 y el Ejemplo comparativo 5 se probaron en una celda de prueba de motor transitoria en condiciones de nuevo ciclo de conducción europeo (NCCE). Se usó un motor de 6 cilindros de tecnología de punta. La Fig. 6 muestra las emisiones de NOx acumuladas en el transcurso de la prueba del motor, en la que la velocidad del motor se muestra por la línea inferior y en la que las emisiones de NOx se miden en (a) motor apagado, (b) después de la trampa de NOx, y (c) después del SCRF. Como se muestra en la Fig. 6, la conversión total de NOx del sistema combinado del Ejemplo 4 fue de aproximadamente 80 %, que se representa mediante la reducción de las emisiones de NOx acumuladas de aproximadamente 2,67 g a aproximadamente 0,56 g en la línea (c) al final del ciclo de prueba, mientras que en el sistema del Ejemplo comparativo 5 fue de aproximadamente 68 %, que se representa mediante la reducción de las emisiones de NOx acumuladas de aproximadamente 2,67 g a aproximadamente 0,86 g en la línea (b) al final del ciclo de prueba.

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema de tratamiento de emisiones (2, 30) para una corriente de escape de un motor diésel o un motor de gasolina de combustión pobre que comprende:

5 un componente generador de amoníaco que es un catalizador de trampa de NOx pobre (LNT) (12, 42) dispuesto sobre un vehículo corriente arriba que es un monolito de flujo continuo; y un catalizador SCR (16, 46) dispuesto corriente abajo del componente generador de amoníaco, comprendiendo el catalizador SCR un tamiz molecular que tiene la estructura cristalina de CHA; en el que el sistema de tratamiento de emisiones se **caracteriza por** el material catalítico de trampa de NOx pobre (LNT) dispuesto sobre un vehículo corriente arriba que es un monolito de flujo continuo; en el que el catalizador LNT comprende:

10 una capa de recubrimiento de capa inferior que comprende un material de soporte, al menos un metal precioso, y al menos un sorbente de NOx seleccionado de entre el grupo que consiste en óxidos de magnesio, calcio, estroncio, bario, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, y combinaciones de los mismos en los que la capa de recubrimiento de capa inferior está sobre el vehículo; y  
15 una capa de recubrimiento superior que comprende un material de soporte, al menos un metal precioso, y ceria en forma de partículas, estando la capa de recubrimiento superior sustancialmente libre de componentes alcalinotérreos.

2. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, en el que el catalizador SCR está presente en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 2,5 g/pulgada<sup>3</sup>.

3. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular comprende una chabacita de cobre (CuCHA) o un SAPO de cobre (CuSAPO), y el tamiz molecular está dispuesto sobre un vehículo corriente abajo.

4. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 3, en el que el tamiz molecular es un cobre SSZ-13.

5. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 3, en el que el tamiz molecular es cobre SAPO-34.

25 6. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, en el que el vehículo corriente abajo comprende un filtro de flujo de pared que tiene una pluralidad de conductos que se extienden longitudinalmente formados por paredes que se extienden longitudinalmente que limitan y que definen dichos conductos, en el que los conductos comprenden conductos de entrada que tienen un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y conductos de salida que tienen un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto, estando el flujo de filtro de pared recubierto por el catalizador SCR en el intervalo de aproximadamente 10 % a 100 % de la longitud axial.

30 7. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 6, en el que el filtro está recubierto con el catalizador SCR a lo largo de la longitud axial en el intervalo de 60 % a 40 % desde un extremo corriente arriba y con un catalizador a lo largo de la longitud axial en el intervalo de 40 a 60 % desde un extremo corriente abajo.

35 8. Un procedimiento para convertir NOx en un gas de escape de un motor diésel o un motor de gasolina de combustión pobre a N<sub>2</sub> **caracterizado por** comprender: enrutar la corriente de gas de escape a través del sistema de tratamiento de emisiones de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

9. El procedimiento de la reivindicación 8, que comprende:

- 40 (a) poner en contacto la corriente de gas de escape que comprende NOx en un período pobre con el componente generador de amoníaco que es un LNT para sorber NOx de la corriente de gas de escape;
- (b) alterar periódicamente la relación aire/combustible de la corriente de escape para proporcionar una corriente gaseosa rica durante un período rico;
- (c) poner en contacto la corriente rica gaseosa con la LNT para reducir la porción de NOx sorbido a NH<sub>3</sub> y sorber el NH<sub>3</sub> sobre el catalizador SCR; y
- 45 d) hacer reaccionar posteriormente el NH<sub>3</sub> sorbido en el catalizador SCR con NOx en el gas de escape con el catalizador SCR.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la etapa (d) se produce durante un período de funcionamiento pobre.

11. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, en el que el catalizador SCR es eficiente para suprimir un pico en amoníaco por debajo de un límite predeterminado.

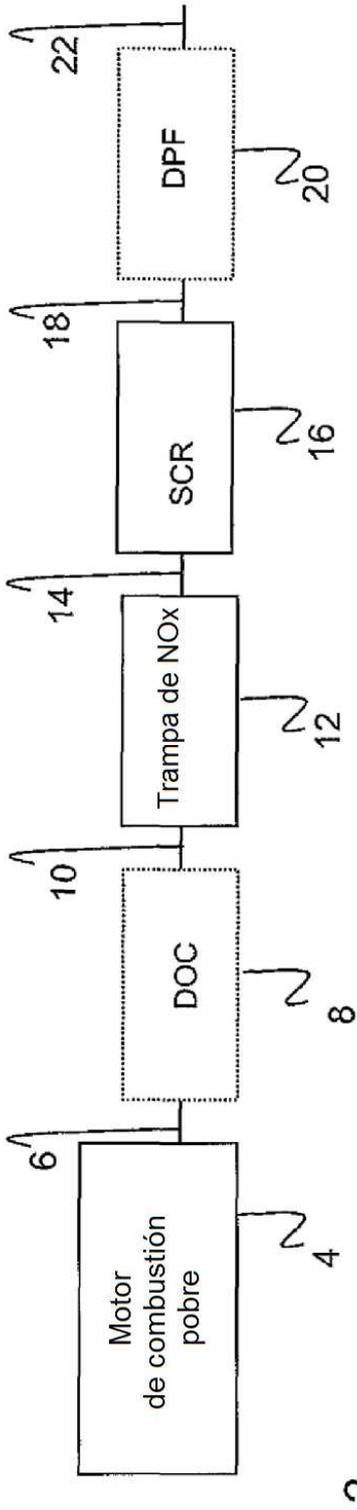


FIG. 1A

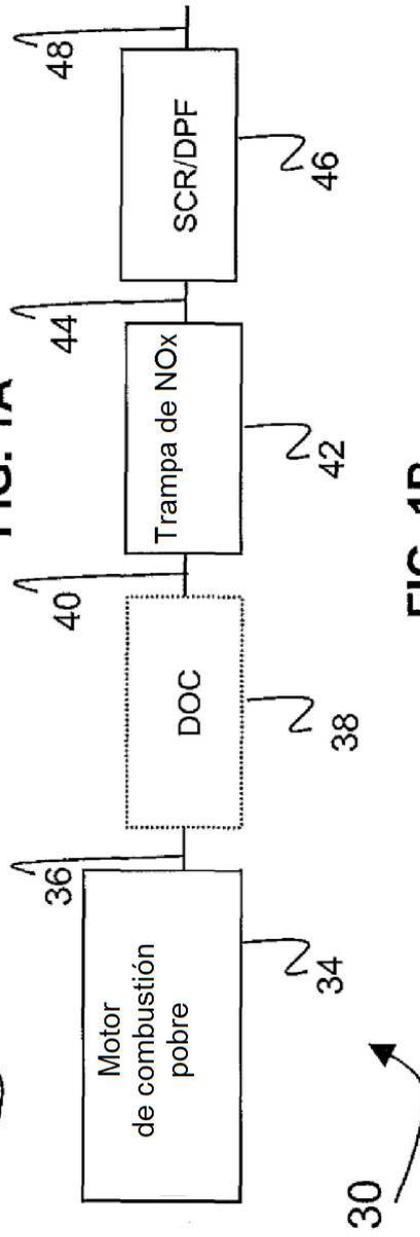


FIG. 1B

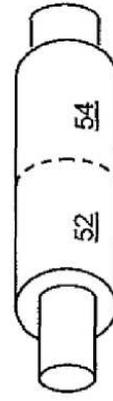


FIG. 2

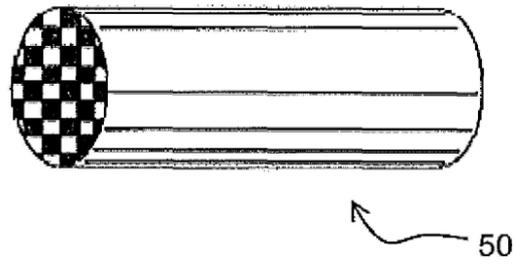


FIG. 3

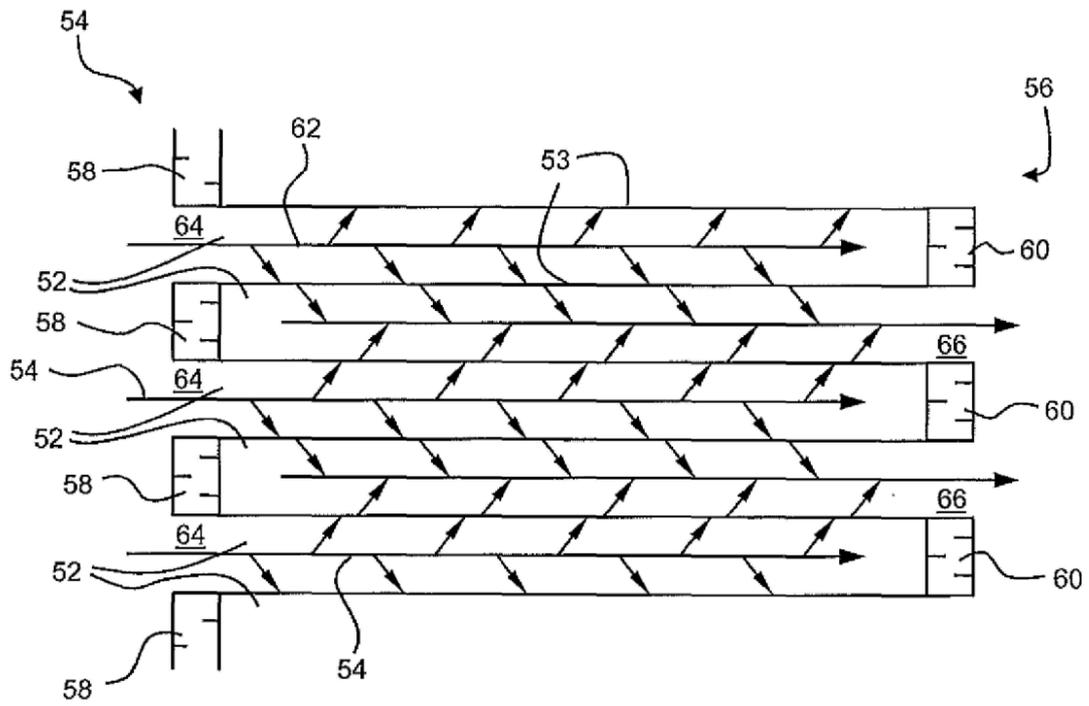


FIG. 4

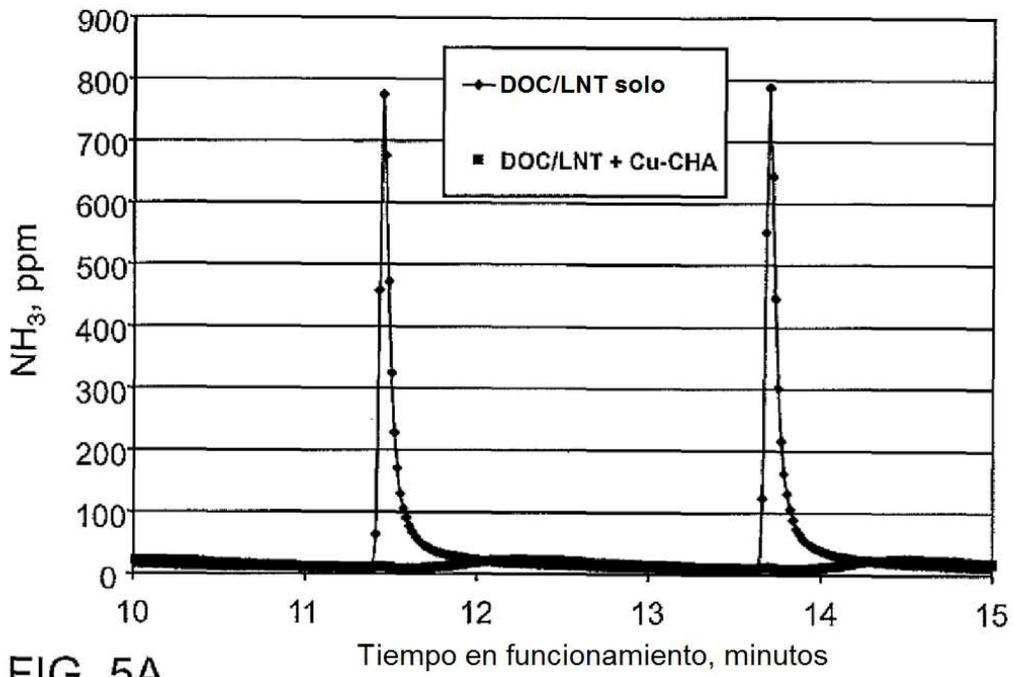


FIG. 5A

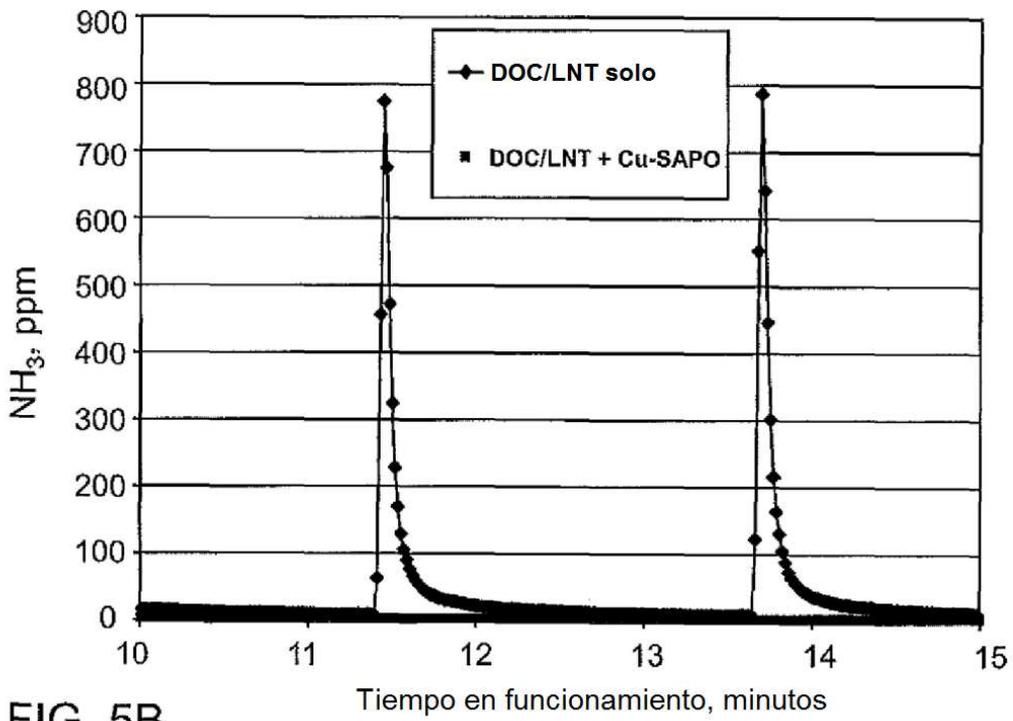


FIG. 5B

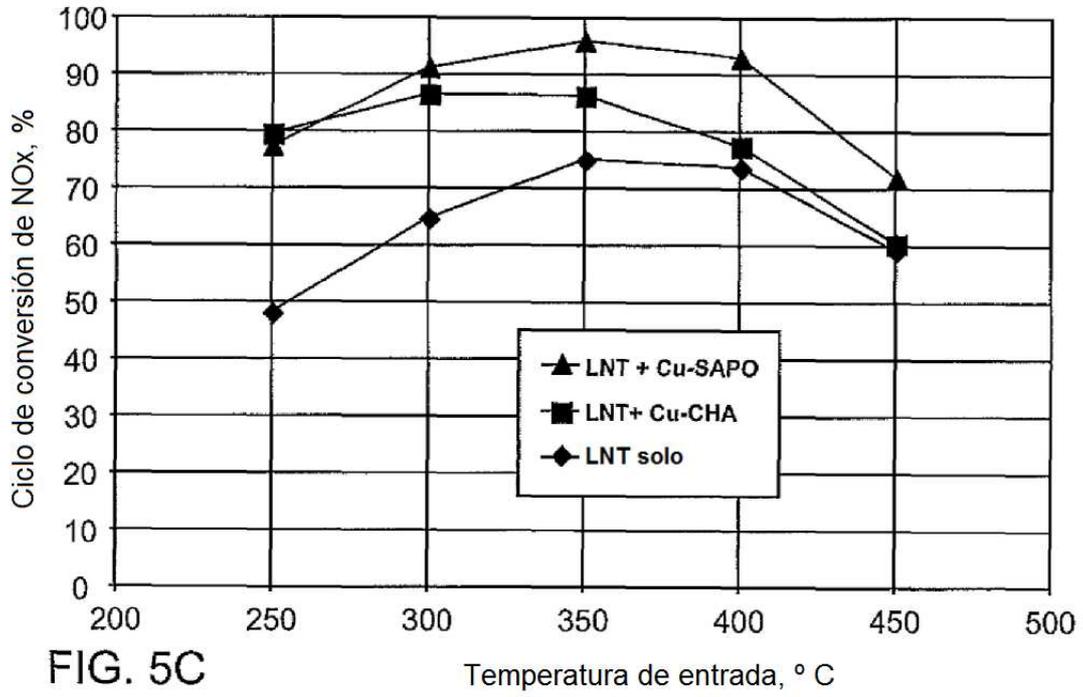


FIG. 5C

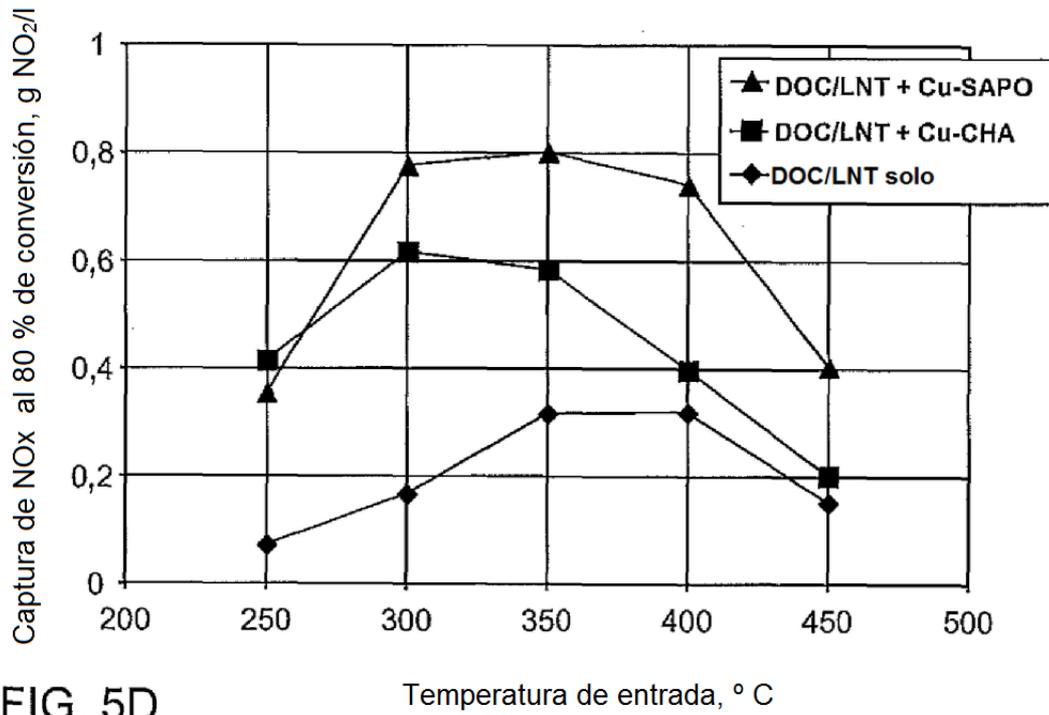


FIG. 5D

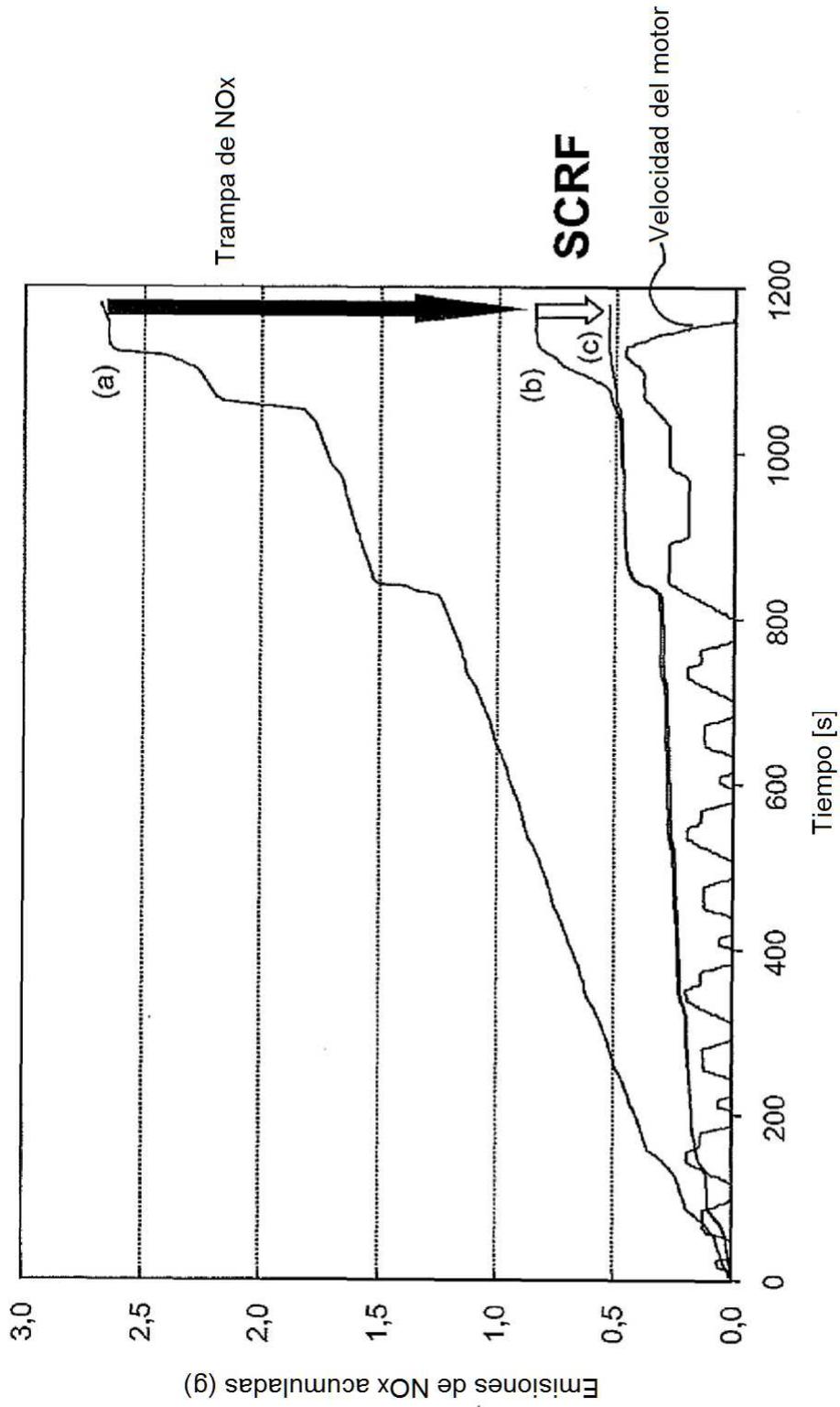


FIG. 6