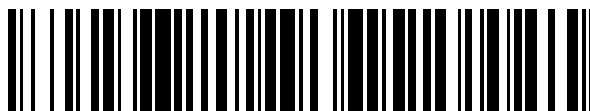


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 720**

51 Int. Cl.:

F01N 3/10 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)
F01N 3/28 (2006.01)
F01N 3/022 (2006.01)
F01N 3/035 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2010 PCT/US2010/051261**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2011 WO11041769**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2010 E 10821392 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2483537**

54 Título: **Catalizadores diésel de cuatro vías y métodos de uso**

30 Prioridad:

02.10.2009 US 572730

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BOORSE, R., SAMUEL y
DIETERLE, MARTIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 699 720 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

Catalizadores diésel de cuatro vías y métodos de uso

Antecedentes

5 La presente invención se refiere a artículos catalizadores, sistemas y métodos de tratamiento de emisión para tratar gas de escape. Específicamente, las realizaciones de la invención se refieren a catalizadores diésel de cuatro vías y sistemas que emplean dicho catalizador. Adicionalmente, se describen métodos para utilizar y preparar un catalizador diésel de cuatro vías. Las realizaciones de la invención proporcionan métodos efectivos para rectificar el dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno (NOx), materia en partículas, e hidrocarburos gaseosos presentes en corrientes de escape de motor diésel.

10 El escape del motor diésel es una mezcla heterogénea que no solo contiene emisiones gaseosas tales como monóxido de carbono ("CO"), hidrocarburos no quemados ("HC") y óxidos de nitrógeno ("NOx"), sino también materiales de fase condensada (líquidos y sólidos) que constituyen las denominadas partículas o materia en partículas. A menudo, se proporcionan las composiciones de catalizador y los substratos sobre los cuales se disponen las composiciones en sistemas de escape de motores diésel para convertir ciertos o todos estos
15 componentes de escape a componentes inocuos. Por ejemplo, los sistemas de escape de diésel pueden contener uno o más de un catalizador de oxidación de diésel, un filtro de hollín y un catalizador para la reducción de NOx.

Se conocen catalizadores de oxidación que contienen metales del grupo del platino, metales de base y combinaciones de los mismos para facilitar el tratamiento del escape del motor diésel mediante la promoción de la conversión de ambos contaminantes gaseosos HC y CO y alguna proporción de la materia en partículas a través de
20 la oxidación de estos contaminantes a dióxido de carbono y agua. Dichos catalizadores se han contenido en general en unidades denominadas catalizadores de oxidación diésel (DOC), que se colocan en el escape de motores diésel para tratar el escape antes de que se ventile a la atmósfera. Adicionalmente a las conversiones de HC gaseoso, CO y materia en partículas, los catalizadores de oxidación que contienen metales del grupo del platino (que se dispersan normalmente sobre un soporte de óxido refractario) también promueven la oxidación del óxido nítrico (NO) a NO₂.

25 Las emisiones de materia en partículas totales del escape de diésel están comprendidas por tres componentes principales. Un componente es la fracción carbonácea sólida, seca, sólida o fracción de hollín. Esta materia carbonácea seca contribuye a las emisiones de hollín visibles asociadas comúnmente con el escape de diésel. Un segundo componente de la materia en partículas es la fracción orgánica soluble ("SOF"). La fracción orgánica soluble se denomina a veces la fracción orgánica volátil ("VOF"), cuya terminología se utilizará en este documento.
30 La VOF puede existir en el escape de diésel ya sea como un vapor o como un aerosol (gotitas finas de condensado líquido) dependiendo de la temperatura del escape de diésel. Está generalmente presente como líquidos condensados a la temperatura de recolección de partículas estándar de 52°C en escape diluido, como se prescribe mediante una prueba de medición estándar, tal como el Procedimiento de Prueba Federal Transitoria de Trabajo Pesado de los Estados Unidos. Estos líquidos surgen de dos fuentes: (1) aceite lubricante arrastrado desde las paredes del cilindro del motor cada vez que los pistones van hacia arriba y hacia abajo; y (2) combustible diésel no quemado o parcialmente quemado.
35

El tercer componente de la materia en partículas es la denominada fracción de sulfato. La fracción de sulfato se forma a partir de pequeñas cantidades de componentes de azufre presentes en el combustible diésel. Se forman pequeñas proporciones de SO₃ durante la combustión del diésel, que a su vez se combina rápidamente con agua en el escape para formar ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico se recoge como fase condensada con las partículas como aerosol, o se adsorbe sobre los otros componentes en partículas, y de este modo se agrega a la masa de TPM.
40

Una tecnología de post-tratamiento clave en uso para una alta reducción de materia en partículas es el filtro de partículas diésel. Existen muchas estructuras de filtro conocidas que son efectivas para remover materia en partículas del escape de diésel, tales como filtros de flujo de pared de panel, filtros de fibra enrollados o empacados, espumas de celda abierta, filtros de metal sinterizado, etc. Sin embargo, los filtros de flujo de pared de cerámica, descritos a continuación, reciben la mayor atención. Estos filtros son capaces de eliminar más del 90% del material en partículas desde el escape de diésel. El filtro es una estructura física para eliminar las partículas del escape, y las partículas de acumulación aumentarán la contrapresión del filtro en el motor. De esta manera, las partículas de acumulación tienen que quemarse continuamente o periódicamente del filtro para mantener una contrapresión aceptable. Desafortunadamente, las partículas de hollín de carbón requieren temperaturas en exceso de 500°C para quemarse bajo condiciones de escape ricas en oxígeno (pobre). Esta temperatura es mayor que la que está normalmente presente en el escape de diésel.
45
50

En general se introducen provisiones para disminuir la temperatura de combustión del hollín con el fin de proporcionar una regeneración pasiva del filtro. La presencia de un catalizador promueve la combustión de hollín, regenerando de esta manera los filtros a temperaturas accesibles dentro del escape del motor diésel bajo ciclos de trabajo realista. De esta manera un filtro de hollín catalizado (CSF) o filtro de partículas de diésel catalizado (CDPF) es efectivo en proporcionar una reducción de materia en partículas de >80% junto con la combustión pasiva del hollín acumulado, y por lo tanto promover la regeneración del filtro.
55

Otro mecanismo para la eliminación de partículas es mediante el uso de NO₂ en la corriente de escape como oxidante. De esta manera, las partículas pueden ser eliminadas por oxidación empleando NO₂ como una corriente oxidante a temperaturas superiores a 300°C. El NO₂ ya en el escape del motor se puede complementar adicionalmente a través de la oxidación de NO también en el escape a través del uso de un catalizador de oxidación de DOC en dirección ascendente. Este mecanismo de regeneración pasiva puede adicionalmente reducir la carga de hollín en un filtro y una disminución del número de ciclos de regeneración.

Los futuros estándares de emisiones adoptados en todo el mundo también abordarían las reducciones de NO_x desde el escape de diésel. Una tecnología de reducción de NO_x probada aplicada a fuentes estacionarias con condiciones de escape pobres es la Reducción Catalítica Selectiva (SCR). En este proceso, se reduce el NO_x con amoníaco (NH₃) a nitrógeno (N₂) sobre un catalizador compuesto normalmente de metales de base. La tecnología es capaz de reducción de NO_x mayor de 90%, y por lo tanto representa uno de los mejores enfoques para lograr objetivos de reducción de NO_x agresivos. La SCR está bajo desarrollo para aplicaciones móviles, con urea (normalmente presente en una solución acuosa) como fuente de amoníaco. La SCR proporciona conversiones eficientes de NO_x en tanto que la temperatura de escape esté dentro del rango de temperatura activa del catalizador.

Mientras que se pueden proporcionar sustratos separados que contienen catalizadores para dirigir componentes discretos del escape en un sistema de escape, el uso de menos sustratos es deseable para reducir el tamaño general del sistema, para facilitar el montaje del sistema, y para reducir el coste global del sistema. Un enfoque para lograr este objetivo es recubrir el filtro de hollín con una composición catalizadora efectiva para la conversión de NO_x a componentes inocuos. Con este enfoque, el filtro de hollín catalizado por SCR asume dos funciones de catalizador: eliminación del componente en partículas de la corriente de escape y conversión del componente de NO_x de la corriente de escape a N₂.

Los filtros de hollín recubiertos que pueden lograr objetivos de reducción de NO_x requieren una carga suficiente de composición de catalizador de SCR sobre el filtro de hollín. La pérdida gradual de la efectividad catalítica de las composiciones que se produce con el tiempo a través de la exposición a ciertos componentes perjudiciales de la corriente de escape aumenta la necesidad de cargas de catalizador más altas de la composición de catalizador de SCR. Sin embargo, la preparación de filtros de hollín recubiertos con mayores cargas de catalizador puede conducir a una contrapresión inaceptablemente alta dentro del sistema de escape. Por lo tanto, son deseables técnicas de recubrimiento que permitan mayores cargas de catalizador sobre el filtro de flujo de pared, que aún permitan que el filtro mantenga las características de flujo que consiguen contrapresiones aceptables.

Un aspecto adicional para la consideración en el recubrimiento del filtro de flujo de pared es la selección de la composición de catalizador de SCR apropiada. En primer lugar, la composición del catalizador debe ser duradera de tal manera que mantenga su actividad catalítica de SCR incluso después de una exposición prolongada a temperaturas más altas que son características de la regeneración del filtro. Por ejemplo, la combustión de la fracción de hollín del material en partículas a menudo conduce a temperaturas por encima de 700°C. Dichas temperaturas hacen muchas composiciones de catalizador de SCR comúnmente utilizadas tales como óxidos mixtos de vanadio y titanio menos catalíticamente efectivos. Segundo, las composiciones de catalizador de SCR tienen preferiblemente un rango de temperatura de operación suficientemente amplio de tal manera que pueden acomodar los rangos de temperatura variable sobre los que opera el vehículo. Las temperaturas por debajo de 300°C se encuentran normalmente, por ejemplo, en condiciones de baja carga, o en el arranque. Las composiciones de catalizador de SCR son capaces preferiblemente de catalizar la reducción del componente de NO_x del escape para lograr objetivos de reducción de NO_x, incluso a temperaturas de escape inferiores.

La publicación de solicitud de patente internacional WO 2008/101585 muestra una configuración de catalizador en la que el catalizador de función oxidativa se dispersa a lo largo de toda la longitud del filtro, pero solo a través de la mitad de la sección transversal de la pared. (Véase las Figuras 3 y 4 de la solicitud publicada). El catalizador de SCR se coloca ya sea sobre la pared en una zona en la parte frontal del filtro o en la pared a lo largo de la longitud del filtro, pero solo a través de la mitad de la sección transversal del filtro con el resto de la pared rellena con el catalizador de oxidación. La primera configuración adolece de la posibilidad de derivación de gas alrededor del catalizador de SCR (ya que el flujo de gas no es forzado a través de la capa de SCR) y puede dar como resultado el paso de NO_x a través del filtro sin tratar y además la oxidación de NH₃ a NO_x. Adicionalmente, ambas configuraciones adolecen de la posibilidad de contrapresión incrementada puesto que se presume desde la experiencia que el volumen del catalizador de SCR es mayor que el volumen del catalizador de oxidación. Esta configuración restringe el catalizador de SCR a una porción más pequeña de la pared y da como resultado una contrapresión más alta a medida que el catalizador ya sea llena un mayor porcentaje del volumen de poro en la sección transversal de la pared o crea una restricción para el flujo en los canales de entrada.

El documento WO 2010/051983 A1 (documento de la técnica anterior en virtud del Art. 54(3) EPC) divulga un filtro de partículas que comprende un filtro de flujo de pared porosa como soporte que tiene un extremo de entrada y de salida, un componente activo de SCR y un catalizador de oxidación, en el que el componente activo de SCR se recubre sobre la superficie y dentro de las paredes porosas del extremo de entrada y donde el catalizador de oxidación se recubre sobre el extremo de salida.

El documento US 2008/044319 A1 divulga un catalizador en forma de panel que comprende paredes de partición porosas que tienen varios poros, porciones de obturación y componentes catalíticamente activos cargados sobre las superficies de las paredes de partición y las superficies internas de los poros.

5 Subsiste la necesidad en la técnica de artículos, métodos y sistemas de catalizador para tratar el monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y materia en partículas de un motor diésel de una manera efectiva y económica sin ocupar espacio significativo.

Resumen

10 La presente invención proporciona un artículo catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 y un método para tratar una corriente de gas de escape diésel de combustión pobre de acuerdo con la reivindicación 6. Las realizaciones preferidas adicionales de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

15 Las realizaciones de la invención se dirigen a catalizadores de cuatro vías para escape de diésel. Como el nombre implica, todas las cuatro de las emisiones principales en el escape - CO, HC, NOx y hollín - se eliminan en un único componente o en un único componente alojado. Con el fin de eliminar hollín, el sustrato de componente de cuatro vías es un filtro o tiene capacidades de filtración. Para recubrimientos de catalizador sobre un filtro, dos consideraciones son la minimización de la contrapresión y la prevención de la derivación del escape alrededor del catalizador dispuesto en el filtro. La minimización de la contrapresión se traduce directamente en el ahorro de combustible y potencialmente la vida del motor. La prevención de la derivación de gas de escape alrededor del catalizador es importante para asegurar la conversión requerida y, en el caso extremo, para evitar la posibilidad de emisiones adicionales, por ejemplo, de la oxidación de NH₃ a NOx. La derivación alrededor de los catalizadores es una posibilidad con los sustratos de filtro debido a las múltiples rutas de gas disponibles hacia abajo del canal y a través de la pared del filtro.

20 Para un componente de cuatro vías que utiliza materiales catalíticos de SCR y oxidantes separados para eliminar NOx mediante NH₃, CO y HC, el escape debe pasar primero a través del catalizador de SCR y luego pasar a través del catalizador de oxidación. Si el escape se deriva del catalizador de SCR y se expone primero a la función de oxidación, el reductor (por ejemplo, NH₃ o hidrocarburos) se oxidará a NOx y se comprometerá la función de reducción de NOx, incluso hasta el punto de emitir mayor NOx que la entrada del catalizador cuando se utiliza NH₃ como agente reductor.

25 En una realización de ejemplo de la invención, se aborda tanto la contrapresión como los problemas de derivación de gas. En algunas realizaciones, el catalizador de SCR se dispone a través de la pared del filtro a lo largo de toda la longitud y a través de toda la sección transversal de la pared. Esto permite el máximo volumen en los poros del filtro para propagar el catalizador de SCR sobre y por lo tanto minimiza la contrapresión. El catalizador de función oxidativa se dispersa sobre la parte superior de la pared del canal de salida como una zona en el extremo de salida del filtro. Forma una capa sobre la parte superior de la pared sobre el catalizador de SCR disperso a lo largo de la pared. El catalizador de oxidación se puede colocar con el fin de hacer una zona impermeable sobre la pared del filtro y de esta manera forzar al gas a cruzar la pared en la parte frontal del filtro. En una realización de ejemplo alternativa, el catalizador oxidativo puede permitir algo de paso de gas a través de la pared directamente debajo del mismo, siempre que exista suficiente catalizador de SCR en la pared para eliminar todo el NOx y el NH₃ antes de que el gas cruce el catalizador de oxidación.

30 La presente invención se refiere a un artículo catalizador que comprende un filtro de flujo de pared que tiene una pluralidad de pasajes que se extienden longitudinalmente formados por paredes porosas que se extienden longitudinalmente que unen y que definen los pasajes y una longitud axial que se extiende entre un extremo de entrada y un extremo de salida, en el que los pasajes comprenden pasajes de entrada abiertos en el extremo de entrada y cerrados en el extremo de salida, y pasajes de salida que se cierran en el extremo de entrada y se abren en el extremo de salida, una composición de catalizador de SCR dispuesta dentro de y que permea las paredes porosas, un catalizador de oxidación dispuesto sobre las paredes de los pasajes de salida que se extienden desde el extremo de salida y menores que la longitud axial del filtro de flujo de pared y una zona impermeable a gas que inicia en el extremo de salida y que se extiende parcialmente a lo largo de la longitud axial del filtro de flujo de pared, en la que el término zona impermeable se define para que signifique un área de la pared de filtro en la que el flujo de gas es más bajo por un factor de dos y más. En una o más realizaciones, una porción del catalizador de oxidación también puede penetrar en las paredes de filtro directamente por debajo de estas. En realizaciones específicas, la zona impermeable a gas se forma por el catalizador de oxidación. En algunas realizaciones, la zona impermeable a gas se forma de un material que no reacciona con los componentes de gas de escape. En algunas realizaciones, la zona impermeable a gas se forma de una composición que comprende alúmina y un metal del grupo de platino o cualquier otro metal capaz de la oxidación de HC y CO. En algunas realizaciones específicas, el catalizador de oxidación se dispone sustancialmente solo sobre las paredes de los pasajes de salida en la zona impermeable a gas. En realizaciones detalladas, la zona impermeable a gas se extiende hasta aproximadamente 70% de la longitud axial del filtro de flujo de pared, En otras realizaciones detalladas, la zona impermeable a gas se extiende hasta aproximadamente 50% de la longitud axial del filtro de flujo de pared. En otras realizaciones detalladas, la zona impermeable a gas se extiende hasta aproximadamente 30% de la longitud axial del filtro de flujo de pared. En otras

realizaciones detalladas, la zona impermeable a gas se extiende hasta aproximadamente 10% de la longitud axial del filtro de flujo de pared.

5 En realizaciones detalladas, la composición de catalizador de SCR se extiende a la longitud axial completa del filtro. El catalizador de SCR de las realizaciones específicas permea de forma uniforme las paredes porosas. En realizaciones específicas, las paredes porosas tienen porosidad sustancialmente uniforme. En otras realizaciones detalladas, el catalizador de SCR permea las paredes de filtro en una zona que es menor que la longitud axial completa del filtro. El volumen de pared de filtro restante se puede rellenar con un material inerte.

10 En realizaciones específicas, el artículo catalizador es efectivo para eliminar por lo menos aproximadamente 70% del hollín desde la corriente de escape. En realizaciones específicas, el artículo catalizador es efectivo para eliminar monóxido de carbono, hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y hollín desde una corriente de gas de escape de un motor diésel.

15 La presente invención adicionalmente se refiere a un método para tratar una corriente de gas de escape diésel de combustión pobre que incluye CO, hidrocarburos, NOx y hollín, que comprende escape de flujo desde un motor diésel a través de un artículo catalizador como se describió previamente, dicho método comprende la corriente de gas de escape que pone en contacto una composición de catalizador de SCR dispuesta dentro de las paredes porosas y posteriormente pone en contacto la corriente de gas de escape con un catalizador de oxidación dispuesto sobre las paredes de los pasajes de salida que se extienden desde el extremo de salida y menor que la longitud axial del filtro de flujo de pared.

20 La presente invención se refiere adicionalmente a un sistema para tratar escape desde un motor diésel de combustión pobre, en el que el sistema comprende el artículo catalizador descrito previamente ubicado en dirección descendente del motor. En realizaciones específicas, el artículo catalizador comprende adicionalmente una zona impermeable a gas que parte desde el extremo de salida y que se extiende a lo largo de la longitud axial del filtro de flujo de pared. En realizaciones detalladas, el sistema comprende adicionalmente un inyector de urea ubicado en dirección ascendente del catalizador.

25 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una vista en perspectiva de un sustrato de filtro de flujo de pared;

La Figura 2 muestra una vista recortada de una sección de un sustrato de filtro de flujo de pared;

La Figura 3 muestra una vista recortada de una sección de un sustrato de filtro de flujo de pared de acuerdo con una o más realizaciones de la invención;

30 La Figura 4 muestra una realización del sistema de tratamiento de emisiones de la invención que incluye un inyector de urea; y

La Figura 5 muestra una realización del sistema de tratamiento de emisiones de la invención que incluye un inyector de urea y componentes de motor opcionales.

Descripción detallada

35 Las realizaciones de la invención se refieren a sistemas de tratamiento de emisiones que proporcionan efectivamente el tratamiento simultáneo de la materia en partículas, el NOx y otros componentes gaseosos de escape de motor diésel. Los sistemas de tratamiento de emisiones utilizan un filtro de hollín integrado y un catalizador de SCR para minimizar significativamente el peso y volumen requeridos para el sistema de emisiones. Además, debido a la elección de las composiciones catalíticas implementadas en el sistema, se proporciona una
40 reducción de contaminantes efectiva para las corrientes de escape de temperaturas variables. Esta característica es ventajosa para operar vehículos con diésel bajo cargas variables y velocidades de vehículos que impactan significativamente las temperaturas de escape emitidas desde los motores de dichos vehículos. Adicionalmente, la reducción en el tamaño del sistema de escape también reduce su masa térmica y por lo tanto la velocidad a la que se calienta hasta temperaturas en las que es efectivo el catalizador. Esto da como resultado un incremento en la
45 eficiencia del sistema.

La integración de la reducción de NOx y de las funciones de eliminación de partículas en un solo artículo catalizador se logra utilizando un sustrato de flujo de pared recubierto con una composición de catalizador de SCR. Los solicitantes han encontrado un método para aplicar una composición de catalizador de SCR a un sustrato de flujo de pared para formar un sustrato que se puede utilizar en una aplicación en la que se requiere alta eficiencia de
50 filtración. Por ejemplo, un sustrato formado con este método es adecuado para eliminar efectivamente la materia en partículas (por ejemplo, mayor de 80%) en el sistema de tratamiento de emisiones de una realización de la invención. El método de recubrimiento divulgado en el presente documento permite que los sustratos de flujo de pared sean cargados con niveles prácticos de catalizador de SCR sin provocar una contrapresión excesiva a través del artículo recubierto cuando se implementan en sistemas de tratamiento de emisiones.

El logro de niveles prácticos de composición de catalizador de SCR sobre el sustrato de flujo de pared es importante para proporcionar suficiente actividad catalítica para lograr niveles de reducción de NOx ordenados, y para disminuir la temperatura de combustión de la fracción de hollín atrapada en el filtro. El logro de niveles adecuados de composiciones de recubrimiento delgado de SCR sobre el filtro de hollín es también importante para asegurar una durabilidad adecuada para el catalizador. Sobre el uso prolongado del sistema de tratamiento de emisiones, los catalizadores se exponen invariablemente a diversos niveles de venenos de catalizador que se pueden derivar a través de la descomposición de aceites lubricantes, o pueden surgir de impurezas en el combustible diésel. Ejemplos de dichos venenos de catalizador incluyen elementos de fósforo, zinc, metales alcalinos y alcalinotérreos. Por lo tanto, los niveles más altos de composiciones de catalizador se depositan normalmente sobre sustratos de catalizador para superar la pérdida inevitable de la actividad catalítica,

Como se utiliza en el presente documento, sustancialmente todo se refiere a más de aproximadamente 95% en peso. En realizaciones más específicas, sustancialmente todo se refiere a más de aproximadamente 99% en peso. Como se utiliza en este documento, la porosidad sustancialmente uniforme en sección transversal se refiere a la porosidad que es similar en tamaño y distribución de poro a lo largo de la sección transversal de la pared. Por ejemplo, una porosidad sustancialmente uniforme en sección transversal no incluiría una estructura de pared en la que el tamaño de poro a través de la sección transversal de la pared es variado intencionadamente, por ejemplo, en el que son más grandes los poros adyacentes a la superficie de entrada en comparación con los poros adyacentes a la superficie de salida.

Como se utiliza en este documento, "metal del grupo del platino" se refiere a metales del grupo del platino o uno de sus óxidos.

La Figuras 1 y 2 ilustran un sustrato 10 de filtro de flujo de pared típico (también mencionado como un filtro de flujo de pared) que tiene una pluralidad de pasajes 12. Los pasajes se encierran tubularmente por las paredes 13 internas del sustrato de filtro. El sustrato tiene un extremo 14 de entrada y un extremo 16 de salida. Los pasajes alternos se conectan al extremo de entrada con tapones 18 de entrada, y en el extremo de salida con tapones 20 de salida para formar patrones de tablero de ajedrez opuestos en la entrada 14 y salida 16. Una corriente 22 de gas entra a través de la entrada 14 de canal no taponado, se detiene por el tapón 20 de salida y se difunde a través de las paredes 13 de canal (que son porosas) al lado 26 de salida. El gas no puede pasar de nuevo al lado de entrada de las paredes debido a los tapones 18 de entrada.

La Figura 3 ilustra una vista magnificada de una sección transversal de una realización de ejemplo de la invención. El artículo catalizador mostrado comprende un filtro de flujo de pared que tiene una pluralidad de pasajes que se extienden longitudinalmente formados por paredes 13 porosas que se extienden longitudinalmente que unen y que definen los pasajes 24 y 26 y una longitud axial 'L' que se extiende entre un extremo 14 de entrada y un extremo 16 de salida. En algunas realizaciones detalladas, las paredes porosas tienen porosidad sustancialmente uniforme en todo. Los pasajes 24 y 26 comprenden pasajes 24 de entrada que se abren en el extremo 14 de entrada y se cierran en el extremo 16 de salida, y pasajes 26 de salida que se cierran en el extremo 14 de entrada y se abren en el extremo 16 de salida. Una composición 30 de catalizador de SCR se dispone dentro de y permea las paredes 13 porosas. Un catalizador 32 de oxidación se dispone sobre las paredes 13 de los pasajes 26 de salida que se extienden desde el extremo 16 de salida por menos de la longitud axial 'L' del filtro de flujo de pared. De acuerdo con una o más realizaciones, se apreciará que el catalizador 32 de oxidación está sobre las paredes en lugar de permear las paredes, sin embargo, una porción del catalizador de oxidación puede penetrar la pared, pero la mayoría del catalizador 32 de oxidación está en o sobre la pared, no embebida en la pared.

Una corriente 22 de gas de escape ingresa en los pasajes 24 de entrada y fluye hacia el extremo 16 de salida del filtro de flujo de pared. El gas puede tomar múltiples rutas a través del filtro, que incluye pasar a través de 34 las paredes 13 porosas desde los pasajes de entrada hasta los pasajes 26 de salida en los que puede salir la vía del extremo 16 de salida del filtro. En la ruta 36 de flujo, el gas ingresa en la pared 13 porosa, pero se le impide salir de la pared debido a la presencia del catalizador 32 de oxidación, o algún otro material que hace la pared impermeable. Otra ruta 38 alternativa, algo del gas 22 de escape se puede difundir a través de la pared 13 porosa que contiene el catalizador 30 de SCR y a través del catalizador 32 de oxidación. Esta difusión puede ocurrir incluso si el catalizador de oxidación, o alguna capa adicional, hace esta región sustancialmente impermeable al gas.

El catalizador 30 de SCR se dispone dentro de todas o algunas de las paredes 13 porosas. El catalizador 30 de SCR sustancialmente permea de forma uniforme las paredes 13 porosas. En realizaciones específicas, la composición de catalizador de SCR extiende la longitud axial completa del filtro. En realizaciones detalladas, la composición 30 de catalizador de SCR se extiende a través de por lo menos aproximadamente 10% de la longitud axial del filtro. En otras realizaciones detalladas, la composición 30 de catalizador de SCR se extiende por lo menos aproximadamente 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% o 90% de la longitud axial del filtro.

El artículo catalizador comprende adicionalmente una zona impermeable a gas que inicia en el extremo de salida y que se extiende parcialmente a lo largo de la longitud axial del filtro de flujo de pared. El término zona impermeable se define para que signifique un área de la pared de filtro en la que el flujo de gas encuentra una resistencia mucho mayor y por lo tanto, bajo condiciones de flujo normales, el flujo de gas es mucho menor, menor que un factor de dos o más específicamente, menos por un factor de 5 o 10. En algunas realizaciones detalladas, la zona

impermeable a gas se forma por el catalizador de oxidación. En realizaciones detalladas adicionales, la zona impermeable a gas se forma de un material que no reacciona con componentes de gas de escape. En realizaciones detalladas adicionales, la zona impermeable a gas puede ser un material que no funciona como un catalizador de oxidación, pero reacciona con especies gaseosas. Alternativamente, la zona impermeable a gas se puede hacer de una combinación de catalizador de oxidación, materiales inertes y/o materiales que tienen diferente reactividad. En una realización específica, la zona impermeable a gas se forma de una composición que incluye alúmina y un metal del grupo de platino.

En realizaciones adicionales, la zona impermeable a gas se extiende hasta aproximadamente 70% de la longitud axial del filtro de flujo de pared. La zona impermeable a gas de algunas realizaciones detalladas inicia en el extremo de salida del filtro y se extiende hacia el extremo de entrada. En realizaciones detalladas, la zona impermeable a gas se extiende hasta aproximadamente 60%, 50%, 40%, 30%, 20% y 10% de la longitud axial del filtro de flujo de pared. En algunas realizaciones, el catalizador de oxidación se dispone sustancialmente solo sobre las paredes de los pasajes de salida en la zona impermeable a gas. Cuando se crea la zona impermeable a gas por una composición diferente del catalizador de oxidación, el catalizador de oxidación puede cubrir todo o menos que toda la composición impermeable. Adicionalmente, el catalizador de oxidación puede cubrir una longitud axial más larga que la de la composición impermeable a gas.

De acuerdo con algunas realizaciones específicas, el artículo catalizador es efectivo para eliminar por lo menos aproximadamente 50%, 60%, 70%, 80% o 90% del hollín desde la corriente de escape. En otras realizaciones específicas, el artículo catalizador es efectivo para eliminar más de aproximadamente 80%, 85%, 90%, 95% o sustancialmente todo el monóxido de carbono, hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y hollín desde una corriente de gas de escape desde un motor diésel.

La presente invención se refiere adicionalmente a un sistema para tratar escape desde un motor diésel de combustión pobre, en el que el sistema comprende el artículo catalizador de cuatro vías descrito previamente ubicado en dirección descendente del motor. Una realización del sistema de tratamiento de emisiones de la invención se representa esquemáticamente en la Figura 4. Como se puede ver en la Figura 4, el escape que contiene contaminantes gaseosos (que incluyen hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y NOx) y la materia en partículas se transporta desde el motor 41 a través de un conector 42 hasta un catalizador 43 de cuatro vías, como se describió anteriormente. Después del catalizador 43 de cuatro vías, el gas de escape sale del sistema a través del tubo 44 de escape. El conector 42 puede no ser requerido cuando no se utilizan componentes adicionales antes del catalizador 43 de cuatro vías. En estas realizaciones, el catalizador 43 de cuatro vías se acopla al motor 41. La distancia entre el motor y el catalizador de cuatro vías puede ser bastante corta, dando como resultado la denominada disposición catalítica de "cierre acoplado". Alternativamente, la distancia desde el motor hasta el catalizador puede ser más larga, dando como resultado una configuración de "piso inferior".

En realizaciones detalladas, el sistema de tratamiento de emisiones comprende adicionalmente un inyector de urea ubicado en dirección ascendente del catalizador, como se muestra en la Figura 4. En dirección descendente del catalizador de oxidación un reductor, en este caso urea, que se inyecta como pulverización a través de una boquilla (no mostrada) en la corriente de escape. La urea acuosa mostrada en una línea 48 puede servir como precursor de amoníaco que se puede mezclar con aire en otra línea 49 en una estación 46 de mezcla. La válvula 45 se puede utilizar para dosificar cantidades precisas de urea acuosa que se convierten en la corriente de escape a amoníaco. La corriente de escape con el amoníaco agregado se transporta al componente 43 de catalizador de cuatro vías.

En la realización de ejemplo de la Figura 4, el sistema de tratamiento de emisiones incluye un solo artículo 43 de catalizador de cuatro vías, como se describió anteriormente. El sistema puede incluir otros componentes, tales como inyector de urea, pero solo un único componente 43 de catalizador.

Como se muestra en la Figura 5, algunas realizaciones del sistema de tratamiento incluyen una o más componentes 47 opcionales más separados. Estos componentes 47 opcionales pueden incluir uno o más de un catalizador de oxidación de diésel, catalizador de oxidación de amoníaco, inyector reductor, inyector de aire, catalizador de oxidación parcial catalítica, filtro de partículas y catalizadores de reducción de catalizador selectivos. Dependiendo del nivel deseado de eliminación de NOx, el catalizador de SCR adicional se puede disponer en dirección ascendente o en dirección descendente del catalizador 43 de cuatro vías. Por ejemplo, el catalizador de SCR adicional puede estar dispuesto sobre un sustrato a través de flujo monolítico, o de panel o sustrato de espuma cerámico en dirección descendente del filtro de hollín. Incluso en estas realizaciones, el uso del filtro de hollín de SCR recubierto logra todavía una reducción en el volumen total del catalizador requerido para cumplir los objetivos de reducción de NOx. Dependiendo del nivel deseado de eliminación de hidrocarburos, se pueden disponer catalizadores de oxidación adicionales en dirección ascendente o en dirección descendente del catalizador 43 de cuatro vías.

La materia en partículas que incluye la fracción de hollín y la VOF también se eliminan en gran medida (mayor del 80%) por el filtro de hollín. La materia en partículas depositada sobre el filtro de hollín se quema a través de la regeneración del filtro, cuyo proceso también es auxiliado por la presencia de la composición de catalizador de SCR. La temperatura a la que se quema la fracción de hollín de la materia en partículas se reduce por la presencia de la composición de catalizador dispuesta sobre el filtro de hollín. Adicionalmente, la temperatura a la que se retira el

hollín se reduce por la presencia de NO₂ en la corriente de escape que es efectiva para la oxidación de hollín a temperaturas más bajas que el oxígeno atómico.

Una o más realizaciones de la invención se dirigen a métodos para tratar una corriente de gas de escape diésel de combustión pobre que incluye CO, hidrocarburos, NOx y hollín. El método comprende hacer pasar la corriente de gas de escape a través de un artículo catalizador de cuatro vías como se describió anteriormente. En una realización detallada, se inyecta urea en la corriente gaseosa antes de pasar la corriente a través del artículo catalizador de cuatro vías. En realizaciones alternativas y de sistema de método, se pueden suministrar otros reductores adecuados para catalizar una reacción de SCR. Dichos reductores pueden incluir hidrocarburos, ya sea suministrados a partir del gas de escape o inyectados en la corriente de escape por separado, tal como combustible diésel.

Catalizador de SCR

Las composiciones de catalizador de SCR adecuadas para uso en el sistema son capaces de catalizar efectivamente la reducción del componente de NOx a temperaturas por debajo de 600°C, de tal manera que se puedan tratar niveles de NOx adecuados incluso bajo condiciones de baja carga que normalmente están asociadas con temperaturas de escape inferiores. En realizaciones específicas, el catalizador de SCR se elige para proporcionar una conversión de NOx del sistema de por lo menos aproximadamente 25% a 250°C y una velocidad espacial de aproximadamente 80.000 h⁻¹. En realizaciones específicas, el catalizador de SCR se elige para proporcionar una conversión de NOx del sistema de por lo menos aproximadamente el 50% bajo estas mismas condiciones. Adicionalmente, las composiciones de catalizador de SCR para uso en el sistema de acuerdo con ciertas realizaciones son capaces de ayudar en la regeneración del filtro al disminuir la temperatura a la que se quema la fracción de hollín del material en partículas. Otro atributo deseable para la composición es que posea la capacidad de catalizar la reacción de O₂ con cualquier exceso de NH₃ a N₂ y H₂O, de manera que no se emite NH₃ a la atmósfera.

Las composiciones de catalizador de SCR útiles utilizadas en el sistema de la invención también tienen resistencia térmica a temperaturas mayores de 650°C. Dichas altas temperaturas se encuentran frecuentemente durante la regeneración de filtros de hollín. Adicionalmente, de acuerdo con una o más realizaciones, las composiciones de catalizador de SCR deben resistir la degradación luego de exposición a los componentes de azufre, que a menudo están presentes en composiciones de gases de escape de diésel.

Las composiciones de catalizador de SCR adecuadas se describen, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos No. 4,961.917 (la patente '917) y 5,516,497. Las composiciones divulgadas en la patente '917 incluyen uno o ambos de un promotor de hierro y de cobre presente en una zeolita en una cantidad de aproximadamente 0.1 a 30 por ciento en peso, específicamente de 0.5 a 5 por ciento en peso, del peso total del promotor más zeolita. Adicionalmente a su capacidad de catalizar la reducción de NOx con NH₃ a N₂, las composiciones divulgadas también pueden promover la oxidación del exceso de NH₃ con O₂, especialmente para aquellas composiciones que tienen mayores concentraciones de promotor.

Las zeolitas utilizadas en dichas composiciones son resistentes al envenenamiento por azufre, sostienen un alto nivel de actividad para el proceso SCR, y son capaces de oxidación del exceso de amoníaco con oxígeno. Estas zeolitas tienen un tamaño de poro lo suficientemente grande como para permitir el movimiento adecuado de las moléculas reactivas NO y NH₃, y las moléculas de producto N₂ y H₂O, fuera del sistema de poros y en la presencia de moléculas de óxido de azufre que resultan de envenenamiento por azufre a corto plazo y/o depósitos de sulfato que resultan de envenenamiento por azufre a largo plazo. El sistema de poros de tamaño adecuado se interconecta en todas las tres dimensiones cristalográficas. Como se sabe bien por aquellos expertos en la técnica de la zeolita, la estructura cristalina de las zeolitas presenta una estructura de poros complejos que tiene más o menos conexiones, intersecciones regularmente recurrentes y similares. Los poros que tienen una característica particular, tal como un diámetro de dimensión determinado o configuración en sección transversal, se dice que son unidimensionales si aquellos poros no se cruzan con otros poros similares. Si los poros se cruzan solamente dentro de un plano dado con otros poros similares, los poros de esta característica se dice que están interconectados en dos dimensiones (cristalográficas). Si los poros se cruzan con otros poros similares que se encuentran en el mismo plano y en otros planos, se dice que dichos poros están interconectados en tres dimensiones, es decir, son "tridimensionales". Se ha encontrado que las zeolitas que son altamente resistentes al envenenamiento por sulfato y proporcionan buena actividad tanto para el proceso SCR como a la oxidación del amoníaco con oxígeno, y que retienen buena actividad incluso cuando se someten a altas temperaturas, condiciones hidrotérmicas y venenos de sulfato, son zeolitas que tienen poros que exhiben un diámetro de poro de por lo menos aproximadamente 7 Ångstrom y se interconectan en tres dimensiones. Sin desear estar limitado por ninguna teoría específica, se considera que la interconexión de poros de por lo menos 7 Ångstrom de diámetro en tres dimensiones proporciona buena movilidad de moléculas de sulfato a lo largo de la estructura de zeolita permitiendo de este modo que las moléculas de sulfato se liberen del catalizador para liberar un gran número de los sitios adsorbentes disponibles para las moléculas de NOx y NH₃ del reactivo y las moléculas de NH₃ y O₂ del reactivo. Cualquiera de las zeolitas que cumplen los criterios anteriores son adecuadas para uso en las prácticas de una o más realizaciones de la presente invención; las zeolitas específicas que cumplen estos criterios son USY, Beta y ZSM-20. Otras Zeolitas también pueden satisfacer los criterios anteriormente mencionados.

5 Cuando se depositan sobre los sustratos de filtro de flujo de pared, dichas composiciones de catalizador de SCR se depositan a una concentración de por lo menos 49 g/L (0.8 g/pulgada³) para asegurar que se logre la reducción deseada de NO_x y los niveles de eliminación de partículas y para asegurar la durabilidad adecuada del catalizador durante el uso prolongado. En una realización detallada, existe por lo menos 61 g/L (1.0 g/pulgada³) de composición de SCR, y en particular, 61-122 g/L (1.0 a 2.0 g/pulgada³), dispuesto en el filtro de flujo de pared.

Substratos

10 Los sustratos de flujo de pared adecuados para uso con realizaciones de la invención tienen una pluralidad de finos, pasajes de flujo de gas sustancialmente paralelos que se extienden a lo largo del eje longitudinal del sustrato. Normalmente, cada pasaje se bloquea en un extremo del cuerpo del sustrato, con pasajes alternos bloqueados en caras extremas opuestas. Dichos portadores monolíticos pueden contener hasta aproximadamente 62 o más pasajes de flujo (o "celdas") por cm cuadrado (400 o más pasajes de flujo (o "celdas") por pulgada cuadrada de sección transversal, aunque se puede utilizar mucho menos. Por ejemplo, el portador puede tener de aproximadamente 16 a 62, más usualmente desde aproximadamente 31 a 47, celdas por centímetro cuadrado (100 a 400, más usualmente desde aproximadamente 200 a 300, celdas por pulgada cuadrada ("cpsi")). Las celdas pueden tener secciones transversales que son rectangulares, cuadradas, circulares o de otras formas poligonales. Los sustratos de flujo de pared tienen normalmente un grosor de pared entre 0.025 y 0.076 cm (0.01 y 0.03 pulgadas). Los sustratos de flujo de pared específicos tienen un grosor de pared de entre 0.030 y 0.038 cm (0.012 y 0.015 pulgadas).

20 Algunos sustratos de filtro de flujo de pared adecuados se componen de materiales de tipo cerámico tales como cordierita, α-alúmina, carburo de silicio, nitruro de silicio, zirconia, mullita, espodumeno, alúmina-sílice-magnesita o silicato de circonio, o de metal refractario poroso. Los sustratos de flujo de pared también se pueden formar de materiales compuestos de fibra cerámica. Los sustratos de flujo de pared particularmente útiles incluyen materiales formados a partir de cordierita y carburo de silicio, dichos materiales son capaces de resistir el ambiente, particularmente altas temperaturas, encontradas en el tratamiento de las corrientes de escape.

25 Otros sustratos de flujo de pared adecuados para uso en el sistema de la invención incluyen paneles de paredes porosas delgadas (monolitos) a través de los cuales pasa la corriente de fluido sin provocar un aumento demasiado grande de contrapresión o presión a través del artículo. Los sustratos de flujo de pared de cerámica utilizados en el sistema se forman en realizaciones específicas de un material que tiene una porosidad de por lo menos 50% (por ejemplo, de 50 a 85%) que tiene un tamaño medio de poro de por lo menos 5 micras (por ejemplo, de 5 a 30 micras). En realizaciones más específicas, los sustratos tienen una porosidad de por lo menos el 55% y tienen un tamaño medio de poro de por lo menos 15 micras. Cuando los sustratos con estas porosidades y estos tamaños de poro medio se recubren con las técnicas descritas a continuación, los niveles adecuados de las composiciones de catalizador de SCR se pueden cargar sobre los sustratos para lograr excelente eficiencia de conversión de NO_x, estos sustratos son todavía capaces de retener las características de flujo de escape adecuadas, es decir contrapresiones aceptables, a pesar de la carga de catalizador de SCR. La Patente de los Estados Unidos No. 4,329,162 describe sustratos de flujo de pared adecuados.

40 Los filtros de flujo de pared típicos en uso comercial se forman normalmente con porosidades de pared inferior, por ejemplo, desde aproximadamente 35% hasta 50%, que los filtros de flujo de pared utilizados en las realizaciones de la invención. En general, la distribución de tamaño de poro de los filtros de flujo de pared comercial es normalmente muy amplio con un tamaño medio de poro menor de 17 micras,

45 Para recubrir los sustratos de flujo de pared con la composición de catalizador de SCR, los sustratos se sumergen verticalmente en una porción de una suspensión de catalizador de partículas sólidas en un líquido de tal manera que la parte superior del sustrato se localiza justo por encima de la superficie de la suspensión. La muestra se deja en la suspensión durante aproximadamente 30 segundos. El sustrato se retira de la suspensión, y la suspensión en exceso se retira del sustrato de flujo de pared primero al permitir que se drene de los canales, luego al soplar con aire comprimido (contra la dirección de la penetración de la suspensión). Al utilizar esta técnica, la suspensión de catalizador penetra las paredes del sustrato, sin embargo, los poros no están ocluidos hasta el punto de que se acumulará una contrapresión indebida en el sustrato acabado. Como se utiliza en este documento, el término "permeado" cuando se utiliza para describir la dispersión de la suspensión de catalizador sobre el sustrato, significa que la composición catalizadora se dispersa a través de la pared del sustrato.

55 Los sustratos recubiertos se secan normalmente a aproximadamente 100°C y se calcinan a una temperatura más alta (por ejemplo, 300° a 450°C). Después de la calcinación, la carga del catalizador se puede determinar mediante el cálculo de los pesos recubiertos y no recubiertos del sustrato. Como será evidente para aquellos expertos en la técnica, la carga del catalizador se puede modificar al alterar el contenido de sólidos de la suspensión de recubrimiento. Alternativamente, se pueden llevar a cabo inmersiones repetidas del sustrato en la suspensión de recubrimiento, seguido por la eliminación de la suspensión en exceso como se describió anteriormente.

Inyector de Urea

El inyector de urea, también referido como sistema de dosificación reductora, se puede proporcionar en dirección ascendente del catalizador de cuatro vías para inyectar un reductor de NOx en la corriente de escape. Como se divulga en la Patente de los Estados Unidos No. 4,963,332, se puede detectar NOx en dirección ascendente y en dirección descendente del convertidor catalítico, y se puede controlar una válvula de dosificación pulsada por las señales en dirección ascendente y en dirección descendente. En configuraciones alternativas, los sistemas divulgados en la Patente de los Estados Unidos No. 5,522,218, en la que la anchura del impulso del inyector reductor se controla a partir de los mapas de la temperatura del gas de escape y las condiciones de funcionamiento del motor, tales como rpm del motor, velocidad de transmisión y velocidad del motor. Se hace referencia también a la discusión de los sistemas de medición de impulsos reductores en la Patente de los Estados Unidos No. 6,415,602.

Esta invención no se limita a la disposición de dosificación de urea acuosa mostrada en la Figura 4. Se contempla que se utilizará un reactivo a base de nitrógeno gaseoso. Por ejemplo, un inyector pluma de urea o de ácido cianúrico puede dosificar gránulos sólidos de urea a una cámara calentada por el gas de escape para gasificar el reductor sólido (rango de temperatura de sublimación de 300 a 400°C). El ácido cianúrico se gasificará hasta el ácido isocianúrico (HNCO) y la urea se gasificará a amoníaco y HNCO. Con un reductor, se puede proporcionar un catalizador de hidrólisis en la cámara y en la corriente de deslizamiento del gas de escape dosificado en la cámara (el gas de escape contiene suficiente vapor de agua) para hidrolizar (temperaturas de aproximadamente 150 a 350°C) HNCO para producir amoníaco.

Adicionalmente a la urea y ácido cianúrico, otros reactivos reductores basados en nitrógeno o reductores especialmente adecuados para uso en el sistema de control de acuerdo con las realizaciones de la presente invención incluyen ammelida, ammelina, cianato de amonio, biuret, ácido cianúrico, carbamato de amonio, melamina, tricianourea, y mezclas de cualquier número de estos. Sin embargo, la invención en un sentido más amplio no se limita a reductores a base de nitrógeno, sino que puede incluir, por ejemplo, cualquier reductor que contenga hidrocarburos tales como combustibles destilados que incluyen alcoholes, éteres, compuestos de organonitro y similares (por ejemplo, metanol, etanol, éter dietílico, etc.) y diversas aminas y sus sales (especialmente sus carbonatos), que incluyen guanidina, carbonato de metil amina, hexametilamina, etc. Adicionalmente, el reductor de hidrocarburos puede ser una cantidad suficiente de hidrocarburos para catalizar una reacción de SCR. El reductor de hidrocarburos puede ser de un suministro separado, o puede ser parte del gas de escape que fluye a través del componente catalítico en el que se produce la reacción de SCR.

Catalizador de oxidación

El catalizador de oxidación se puede formar a partir de cualquier composición que proporcione una combustión efectiva de hidrocarburos gaseosos y no volátiles no quemados (es decir, la VOF) y el monóxido de carbono. Una composición de catalizador de oxidación específica que se puede utilizar en el sistema de tratamiento de emisiones contiene un componente de grupo de platino (por ejemplo, componentes de platino, paladio o rodio) dispersado sobre un soporte de óxido refractario de área de superficie elevada (por ejemplo, γ -alúmina) que se puede combinar con un componente de zeolita (por ejemplo, una zeolita beta). En realizaciones específicas, el componente de metal del grupo de platino es platino. Cuando la composición se dispone sobre un sustrato de óxido refractario, por ejemplo, un flujo a través de un sustrato de panel, la concentración de platino es normalmente de aproximadamente 0.35 a 4.24 g/L (10 a 120 g/pies³) de platino.

Las composiciones basadas en metales del grupo platino adecuadas para uso en la formación del catalizador de oxidación también se describen en la Patente de los Estados Unidos No. 5,100,632 (la patente '632). La patente '632 describe composiciones que tienen una mezcla de óxido de platino, paladio, rodio, y de metal alcalinotérreo tal como óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio u óxido de bario con una relación atómica entre el metal del grupo del platino y el metal alcalinotérreo de aproximadamente 1:250 a aproximadamente 1:1, y más específicamente de aproximadamente 1:60 a aproximadamente 1:6.

Las composiciones de catalizador adecuadas para el catalizador de oxidación también se pueden formar utilizando metales base como agentes catalíticos. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 5,491,120 divulga composiciones de catalizador de oxidación que incluyen un material catalítico que tiene un área superficial BET de por lo menos aproximadamente 10 m²/g y consiste esencialmente en un segundo óxido metálico a granel que puede ser uno o más de titanio, zirconia, ceria-zirconia, sílice, alúmina-sílice y α -alúmina.

También son útiles las composiciones de catalizador divulgadas en la Patente de los Estados Unidos No. 5,462,907 (la patente '907). La patente '907 enseña composiciones que incluyen un material catalítico que contiene ceria y alúmina, cada uno de los cuales tiene un área superficial de por lo menos aproximadamente 10 m²/g, por ejemplo, ceria y alúmina activada en una relación en peso desde aproximadamente 1.5:1 a 1:1.5. Opcionalmente, se puede incluir platino en las composiciones descritas en la patente '907 en cantidades efectivas para promover la oxidación en fase gaseosa de CO e hidrocarburos no quemados, pero que están limitados a evitar la excesiva oxidación de SO a SO₂. Alternativamente, se puede incluir paladio en cualquier cantidad deseada en el material catalítico.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención, pero por supuesto, no deben considerarse como limitativos de su alcance.

Ejemplo 1 Síntesis de una muestra de un catalizador de cuatro vías con Pd Alúmina sobre SCR en filtro.

Una muestra de filtro de flujo de pared de cordierita, de 2.54 cm (1") de diámetro por 7.62 (3") de largo, taponada y pelada con una porosidad de pared de aproximadamente el 65%, con un catalizador de SCR. El catalizador fue una zeolita Cu CHA y se cargó en las paredes del filtro por inmersión en una suspensión de la zeolita mezclada con agua durante 30 segundos, eliminando y drenando seguido por el soplado de la suspensión restante del filtro con aire comprimido. El filtro catalíticamente cargado se secó y se calcinó a 450°C durante 1 hora. La carga de catalizador resultante fue de 79.3 g/L (1.3 g/pulgada³). Se hizo una segunda suspensión que contenía el nitrato de Pd dispersado sobre alúmina de área superficial alta. La suspensión se diluyó con agua DI a aproximadamente 23% de sólidos y el filtro cargado con SCR se recubrió luego con la suspensión de Pd-alúmina al sumergir el filtro desde el extremo de salida hasta una distancia de 2.54 cm (1"). La suspensión se drenó desde el extremo de salida y el material en exceso se expulsó del tanque filtro desde el extremo de entrada utilizando aire comprimido. La carga de Pd resultante fue de 0.35 g/L (/L de zona) (10 g/pies³ (/pies³ de zona)). El filtro se secó de nuevo y se calcinó a 450°C durante 1 h

Ejemplo 2 Ejemplo Comparativo, síntesis de SCR sobre filtro sin recubrimiento de zona oxidativa.

Utilizando las técnicas de recubrimiento representadas en el Ejemplo 1, un filtro de flujo de pared de cordierita, de 2.54 cm (1") de longitud por 7.62 cm (3") de diámetro, tapado y recubierto con una porosidad de pared de aproximadamente 59% se recubrió con el catalizador de SCR. El catalizador fue una zeolita Cu CHA y se cargó a 69.6 g/L (1.14 g/pulgada³). Después de la calcinación a 450°C, no se realizó ningún recubrimiento o procesamiento adicional.

Ejemplo 3. Prueba del reactor del catalizador de cuatro vías.

La muestra preparada en el Ejemplo 1 se probó en reactor para la SCR y la actividad de oxidación simultáneas al cargar un gas de reacción de la siguiente mezcla: NO y NH₃ a 500 ppm cada uno, C₃H₆ a 50 ppm, CO a 100 ppm, CO₂ a 8%, H₂O a 5% y el resto N₂. El flujo de gas fue desde el lado de entrada hasta el lado de salida como se recubrió. La velocidad espacial en el núcleo del filtro fue de 17.500 hr⁻¹. La muestra se probó a temperaturas entre 200 y 450°C elevando a cada temperatura de prueba bajo flujo de gas y equilibrando durante por lo menos 15 minutos antes de tomar las mediciones FTIR de las concentraciones de salida de los gases de entrada, así como N₂O y NO₂. La tabla 1 muestra las concentraciones de salida medidas, así como las conversiones calculadas.

Tabla 1. Resultados de prueba de reactor de cuatro vías.

Temp (°C)	ppm NO	conv.	ppm NH ₃	conv.	ppm CO	conv.	C3H6 ppm.	conv	NO ₂ ppm	N ₂ O ppm
200	42	91.6	56	88.8	12	88	40	20	0	19
250	13	97.4	23	95.4	3	97	2	96	0	13
300	37	92.6	10	98.0	1	99	0	100	1	8
350	56	88.8	7	98.6	0	100	0	100	8	7
450	81	83.8	7	98.6	0	100	0	100	33	7

Los resultados de la prueba del reactor mostraron que el catalizador fue capaz de convertir el CO y C₃H₆ completamente a 250°C y al mismo tiempo convertir el NO utilizando NH₃ sin producir NO₂ o N₂O excesivos.

Ejemplo 4: Prueba del reactor de operación del catalizador de cuatro vías a invertida.

Utilizando la muestra del Ejemplo 1 y el protocolo de prueba del Ejemplo 3, la muestra de catalizador de cuatro vías se ejecuto invertida. De esta manera, el flujo fue desde el extremo de salida hasta el extremo de entrada. La tabla 2 muestra las concentraciones de salida (medidas en el extremo de entrada para este Ejemplo) y las conversiones calculadas para la configuración de flujo invertido.

Tabla 2. Resultados de la prueba del reactor de un proceso de cuatro vías invertido

Temp (°C)	NO		NH ₃		CO		C ₃ H ₆		NO ₂ ppm	N ₂ O ppm
	ppm	conv.	ppm	conv.	ppm	conv.	ppm	conv.		
200	41	91.8	25	95	50	50	53	-6	0	11
250	0	100	16	96.8	17	83	30	40	0	11
300	235	53	7	98.6	0	100	0	100	15	56
350	378	24.4	7	98.6	0	100	0	100	62	40
450	341	31.8	6	98.8	0	100	0	100	127	67

5 Los datos de la Tabla 2 mostraron que cuando se opera en la configuración invertida, la muestra no convirtió todo el NO por encima de 300°C, incluso aunque se completó la conversión de NH₃. Adicionalmente, la producción de N₂O y NO₂ por encima de 300°C fue mucho más alta. Así como un catalizador de SCR en la dirección de flujo inverso, era claramente inferior. Las conversiones de CO y C₃H₆ fueron cuantitativas a temperaturas superiores a 300°C, pero la temperatura de encendido-apagado fue mayor que en la dirección de flujo normal y por lo tanto fue un catalizador de oxidación inferior, así como en la configuración de flujo invertida.

Ejemplo 5. Prueba de reactor de la SCR comparativa sobre catalizador de filtro.

10 Utilizando la muestra de Sólo SCR comparativa del Ejemplo 2 y el protocolo del reactor del Ejemplo 3, se realizó una prueba de la SCR combinada y del comportamiento catalítico de oxidación. La tabla 3 muestra las concentraciones de salida, así como las conversiones calculadas.

Tabla 3. Resultados de prueba de reactor de ejemplo Comparativo.

Temp (°C)	NO		NH ₃		CO		C ₃ H ₆		NO ₂ ppm	N ₂ O ppm
	ppm	conv.	ppm	conv.	ppm	conv.	ppm	conv.		
200	161	67.8	141	71.8	97	3	50	0	3	13
250	25	95	25	95	98	2	38	24	0	14
300	13	97.4	13	97.4	109	-9	12	76	0	12
350	37	92.6	4	99.2	87	13	3	94	0	13
450	134	73.2	2	99.6	27	73	0	100	26	19

15 El catalizador de SCR se realiza bien con respecto a la conversión del NO sin producir demasiado N₂O o NO₂. Sin embargo, la conversión de CO fue muy baja, como es la conversión del C₃H₆ por debajo de 350°C. Por lo tanto, el catalizador de SCR por sí mismo no es adecuado como un catalizador de cuatro vías debido a la capacidad oxidante insuficiente.

20 Aunque esta invención se ha descrito con énfasis en realizaciones detalladas, específicas y preferidas, será obvio para aquellos expertos en la técnica que se pueden utilizar variaciones en los dispositivos y métodos y que se pretende que la invención pueda ser practicada de otra manera a la descrita específicamente en el presente documento. De acuerdo con lo anterior, esta invención incluye todas las modificaciones abarcadas dentro del espíritu y alcance de la invención como se define por las reivindicaciones que siguen.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo catalizador que comprende un filtro de flujo de pared que tiene una pluralidad de pasajes que se extienden longitudinalmente formados por paredes (13) porosas que se extienden longitudinalmente que unen y que definen los pasajes (24, 26) y una longitud axial que se extiende entre un extremo (14) de entrada y un extremo (16) de salida en la que los pasajes comprenden pasajes (24) de entrada abiertos en el extremo (14) de entrada y cerrados en el extremo (16) de salida, y pasajes (26) de salida que se cierran en el extremo (14) de entrada y se abren en el extremo (16) de salida,
- 5 en el que dicho artículo catalizador se caracteriza por comprender
- una composición (30) de catalizador de SCR dispuesta dentro de y que permea las paredes (13) porosas,
- 10 un catalizador (32) de oxidación dispuesto sobre las paredes (13) de los pasajes (26) de salida que se extienden desde el extremo (16) de salida y menores que la longitud axial del filtro de flujo de pared, y
- una zona impermeable a gas que inicia en el extremo (16) de salida y que se extiende parcialmente a lo largo de la longitud axial del filtro de flujo de pared,
- 15 en la que el término zona impermeable se define para que signifique un área de la pared de filtro en la que el flujo de gas es más bajo por un factor de dos y más.
2. El artículo catalizador de la reivindicación 1, en el que la zona impermeable a gas se forma por el catalizador (32) de oxidación.
3. El artículo catalizador de la reivindicación 1, en el que la zona impermeable a gas se forma de una composición que comprende alúmina y un metal del grupo de platino.
- 20 4. El artículo catalizador de la reivindicación 1, en el que el catalizador de SCR (30) permea de forma uniforme las paredes (13) porosas.
5. El artículo catalizador de la reivindicación 1, en el que el catalizador (32) de oxidación se dispone sustancialmente solo sobre las paredes de los pasajes (26) de salida en la zona impermeable a gas.
- 25 6. Un método para tratar una corriente de gas de escape diésel de combustión pobre que incluye CO, hidrocarburos, NOx y hollín que comprende
- escape de flujo desde un motor diésel a través de un artículo catalizador que comprende un filtro de flujo de pared que tiene una pluralidad de pasajes que se extienden longitudinalmente formados por paredes (13) porosas que se extienden longitudinalmente que unen y que definen los pasajes (24 y 26) y una longitud axial que se extiende entre un extremo (14) de entrada y un extremo (16) de salida en el que los pasajes (24 y 26) comprenden pasajes (24) de entrada abiertos en el extremo (14) de entrada y cerrados en el extremo (16) de salida, y pasajes (26) de salida que se cierran en el extremo (14) de entrada y se abren en el extremo (16) de salida,
- 30 en el que dicho método se caracteriza por comprender
- la corriente de gas de escape que hace contacto con una composición (30) de catalizador de SCR dispuesta dentro de las paredes (13) porosas y posteriormente hace contacto con la corriente de gas de escape con un catalizador (32) de oxidación dispuesto sobre las paredes (13) de los pasajes (26) de salida que se extienden desde el extremo (16) de salida y menos que la longitud axial del filtro de flujo de pared, en el que dicho artículo catalizador comprende una zona impermeable a gas que inicia en el extremo (16) de salida y que se extiende parcialmente a lo largo de la longitud axial del filtro de flujo de pared,
- 35 en el que el término zona impermeable se define para que signifique un área de la pared de filtro en la que el flujo de gas es más bajo por un factor de dos y más.
- 40 7. El método de la reivindicación 6, en el que existe una zona impermeable a gas que se extiende desde el extremo (16) de salida a lo largo de la longitud axial del filtro de flujo de pared.
8. Un sistema para tratar el escape desde un motor diésel de combustión pobre que comprende el artículo catalizador de la reivindicación 1 ubicado en dirección descendente del motor.
- 45 9. El sistema de la reivindicación 8, que comprende adicionalmente un inyector de urea ubicado en dirección ascendente del catalizador.

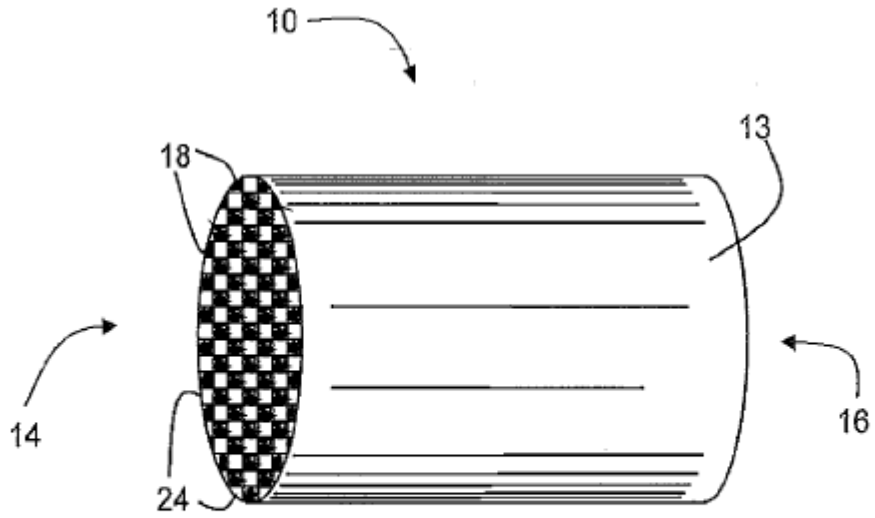


FIG. 1

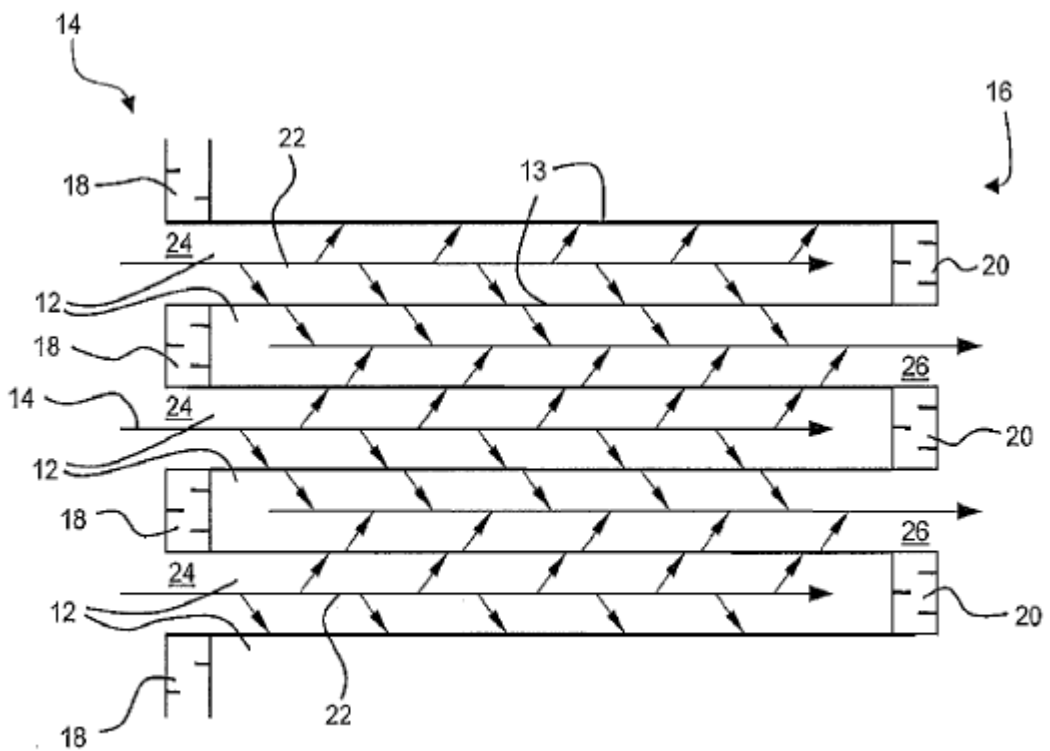


FIG. 2

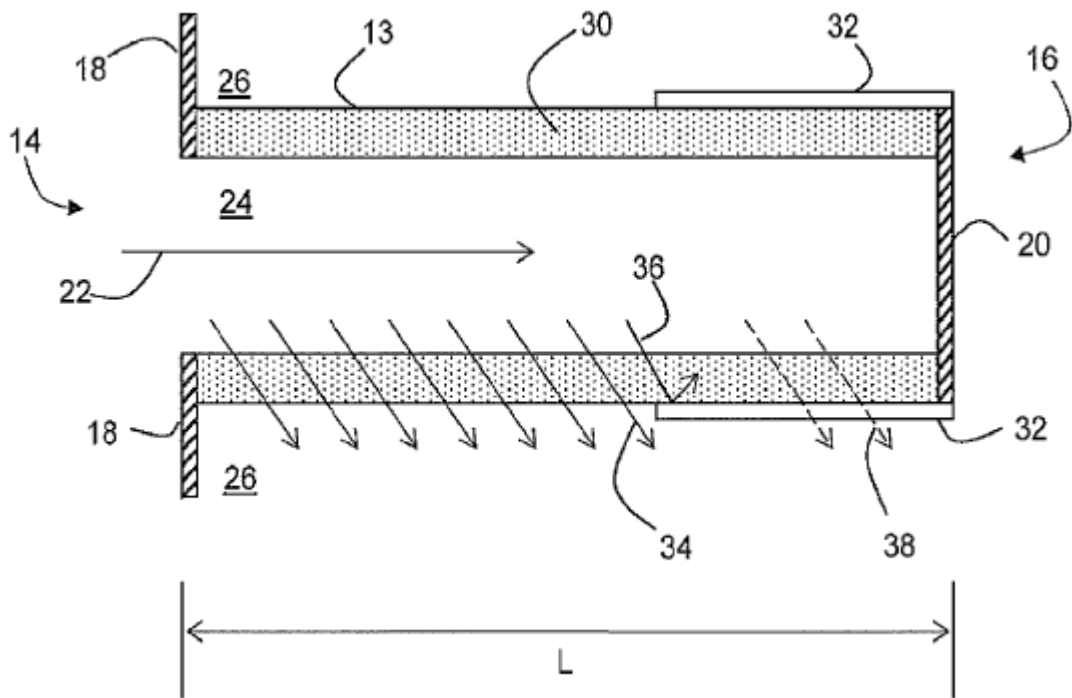


FIG. 3

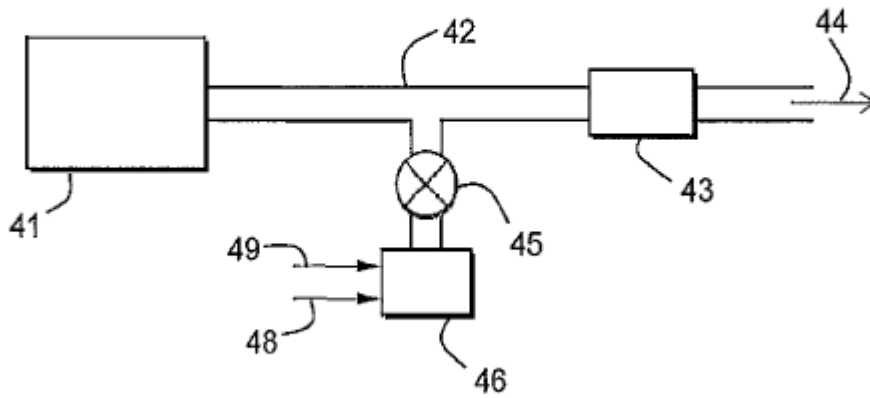


FIG. 4

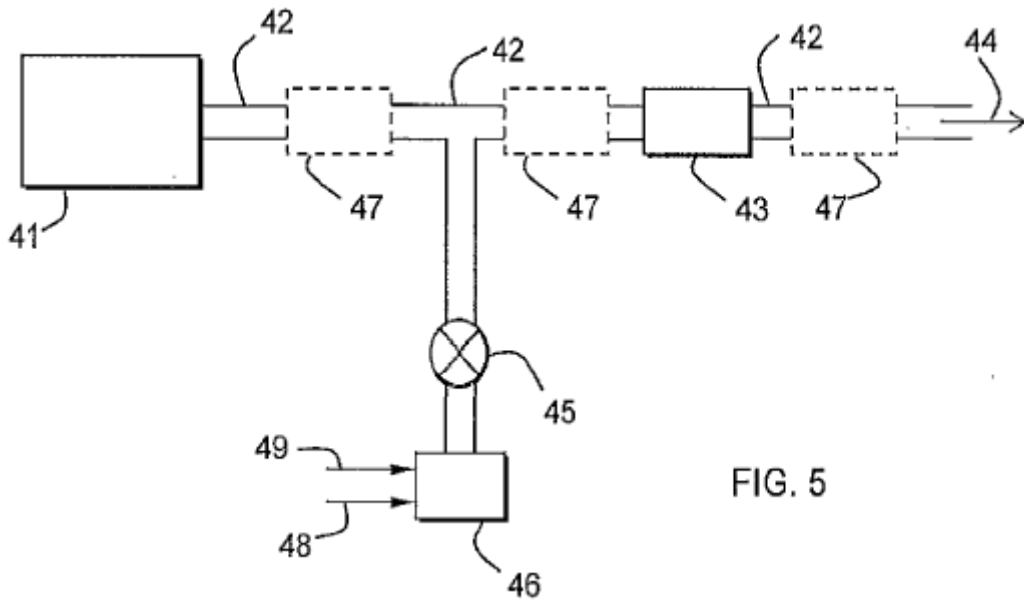


FIG. 5