



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



① Número de publicación: 2 708 138

51 Int. Cl.:

 B01J 35/00
 (2006.01)
 F01N 3/035
 (2006.01)

 B01J 23/58
 (2006.01)
 B01D 46/24
 (2006.01)

 B01J 23/63
 (2006.01)
 F01N 13/00
 (2010.01)

B01J 35/02 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01) F01N 3/08 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01) F01N 3/20 (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 19.04.2011 PCT/US2011/032978

(87) Fecha y número de publicación internacional: 27.10.2011 WO11133503

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 19.04.2011 E 11772524 (2)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 31.10.2018 EP 2561195

(54) Título: Sistemas de tratamiento de emisiones de motor de gasolina que tienen filtros de material en partículas de gasolina

(30) Prioridad:

27.09.2010 US 386997 P 19.04.2010 US 325478 P 15.04.2011 US 201113087497

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **08.04.2019** 

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

ARNOLD, MIRKO; SIEMUND, STEPHAN; SIANI, ATTILIO y WASSERMANN, KNUT

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

### **DESCRIPCIÓN**

Sistemas de tratamiento de emisiones de motor de gasolina que tienen filtros de material en partículas de gasolina

#### Campo técnico

Esta invención pertenece, en general, a sistemas de tratamiento de emisiones que tienen catalizadores utilizados para tratar corrientes gaseosas de motores de gasolina que contienen hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno junto con partículas. Más específicamente, esta invención está dirigida a catalizadores de conversión de tres vías (TWC) o catalizadores de oxidación, aplicados como recubrimiento sobre y dentro de filtros de partículas, como filtros de hollín.

#### Antecedentes

20

40

45

55

Las emisiones de trono para los motores de gasolina están siendo sujetas a regulaciones, que incluyen las próximas normas Euro 6 (2014). En particular, se han desarrollado ciertos motores de inyección directa de gasolina (GDI) cuyos regímenes operativos dan como resultado la formación de partículas finas. Los sistemas de tratamiento posterior existentes para los motores de gasolina no son adecuados para lograr el estándar. En contraste con el material en partículas generado por los motores diésel de mezcla pobre, el material en partículas generado por los motores de gasolina, tal como los motores GDI, tiende a ser más fino y en menor cantidad. Esto se debe a las diferentes condiciones de combustión de un motor diésel en comparación con un motor de gasolina. Por ejemplo, los motores de gasolina funcionan a una temperatura más alta que los motores diésel. Además, los componentes de hidrocarburos son diferentes en las emisiones de los motores de gasolina en comparación con los motores diésel.

Los estándares de emisión para hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y contaminantes de óxidos de nitrógeno continúan haciéndose más estrictos. Con el fin de cumplir con dichos estándares, los convertidores catalíticos que contienen un catalizador de conversión de tres vías (TWC) están ubicados en la línea de gases de escape de los motores de combustión interna. Tales catalizadores promueven la oxidación por oxígeno en la corriente de gases de escape de hidrocarburos no quemados y monóxido de carbono, así como la reducción de óxidos de nitrógeno a nitrógeno.

Una trampa de material en partículas catalizada que comprende un catalizador TWC recubierto sobre o dentro de una trampa de material en partículas se proporciona en la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. No. 2009/0193796 (Wei). El catalizador TWC se puede recubrir en un lado de entrada, un lado de salida o ambos del filtro. El documento US 2009/193796 A1 se relaciona con un sistema de tratamiento de emisiones de motores de gasolina que tiene trampas de material en partículas. El documento EP 0 556 554 A2 se refiere a una dispersión de recubrimiento para producir recubrimientos que promueven el catalizador sobre un cuerpo de estructura de refuerzo inerte. El documento EP 0 119 715 A2 se relaciona con un catalizador con recubrimientos de soporte que tiene una macroporosidad incrementada. El documento WO 2010/097638 A1 se refiere a un filtro para filtrar materia en partículas desde el gas de escape emitido por un motor de ignición por compresión. El documento WO 98/45037 A1 se relaciona con una composición de catalizador de tres vías que comprende diferentes tipos de materiales de soporte.

Los sistemas de escape con restricciones de contrapresión y volumen pueden limitar la capacidad de agregar componentes de tratamiento adicionales. En algunos sistemas de emisiones GDI, se necesitan dos o más compuestos de catalizador TWC en combinación con trampas de  $NO_x$  y catalizadores SCR para alcanzar los estándares de emisiones. Es un desafío para tales sistemas acomodar bloques o recipientes adicionales a lo largo del tubo de escape.

Sin embargo, a medida que los estándares de material en partículas se vuelven más estrictos, existe la necesidad de proporcionar una funcionalidad de captura de material en partículas sin apretar excesivamente el tubo de escape y que aumente la contrapresión. Además, las conversiones de HC, NO<sub>x</sub> y CO continúan siendo de interés. Cierta tecnología de filtros tiene poros relativamente pequeños y/o una porosidad más pequeña para capturar materia en partículas finas, pero estos filtros generalmente no pueden acomodar una carga de catalizador suficiente para cumplir con los requisitos de conversión de HC, NO<sub>x</sub> y CO.

Existe una necesidad continua de proporcionar un filtro catalizado que proporcione suficiente TWC junto con un filtro eficiente sin aumentar excesivamente la contrapresión, de modo que se puedan lograr conversiones de HC, NO<sub>x</sub> y CO reguladas al mismo tiempo que se cumplen las emisiones de materia en partículas.

### 50 Resumen

Se proporcionan sistemas de escape adecuados para su uso junto con motores de gasolina para capturar material en partículas, además de tratar las emisiones gaseosas, tales como hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y monóxidos de carbono. Es de interés proporcionar un filtro de material en partículas para motores de gasolina (GPF o PFG) que proporcione una funcionalidad de conversión de tres vías (TWC) completa con un impacto mínimo en la contrapresión. Se reconoce que un filtro catalizado por TWC puede necesitar usarse junto con un segundo catalizador TWC con el fin de cumplir con las regulaciones y los requisitos del fabricante de automóviles. La materia

en partículas de los motores de gasolina se genera principalmente durante el arranque en frío. Esto contrasta con la forma en que el material en partículas se genera a partir de los motores diésel, que funciona durante todo el funcionamiento del motor a una rata aproximadamente constante.

5

10

15

30

35

40

45

50

55

La presente invención se relaciona con un sistema de tratamiento de emisiones como se define en la reivindicación 1. Realizaciones preferidas del sistema de gases de escape se definen en las reivindicaciones dependientes 2 a 5. Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un sistema de tratamiento de escape que comprende un catalizador de conversión de tres vías (TWC) recubierto sobre o dentro de un filtro de material en partículas en un sistema de tratamiento de emisión corriente abajo de un motor de invección directa de gasolina para el tratamiento de una corriente de escape que comprende hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y material en partículas, en el que el filtro de material en partículas catalizado tiene una porosidad recubierta que está dentro del 7% de la porosidad sin recubrimiento. Es decir, tal filtro recubierto da como resultado una contrapresión o caída de presión que no es perjudicial para el rendimiento del motor. Una caída de presión no perjudicial significa que el motor funcionará generalmente igual (por ejemplo, el consumo de combustible) en una amplia gama de modos operativos del motor en la presencia de un sustrato de filtro que está en un estado recubierto o no recubierto. Una o más realizaciones detalladas proporcionan que la porosidad no recubierta y la porosidad recubierta están dentro del 6%, o 5%, o 4%, o 3%, 2.5%, 2%, o incluso 1% entre sí. La porosidad del filtro, recubierto o no recubierto, se mide en el filtro. Una forma de medir la porosidad es cortar el filtro, medir la porosidad de cada sección y promediar los resultados. Por ejemplo, un filtro se puede seccionar en una pieza delantera/de entrada y una pieza trasera/de salida, se puede tomar la porosidad de cada pieza y se pueden promediar los resultados.

En una o más realizaciones, la porosidad no recubierta y la porosidad recubierta están en el intervalo de 55 a 70%. En otra realización, el filtro de material en partículas comprende un tamaño de poro promedio en el intervalo de 15-25 μm. En otra realización más, las porosidades recubiertas y no recubiertas están en el intervalo de 60 a 70% y el filtro de material en partículas tiene un tamaño de poro promedio en el intervalo de 18-23 μm. Ciertas realizaciones pueden proporcionar que el filtro de material en partículas catalizado, es decir, el filtro recubierto, también puede comprender un tamaño de poro promedio en el intervalo de 13-23 μm (o incluso 16-21 μm).

El filtro de material en partículas comprende una distribución de tamaño de poro tal que un primer conjunto de poros tiene un primer tamaño de poro promedio en el intervalo de 10 a 30 µm y un segundo conjunto de poros tiene un tamaño de poro promedio en el intervalo de 31 a 100 µm.

El material catalítico TWC comprende una distribución de tamaño de material en partículas tal que un primer conjunto de partículas tiene un primer tamaño de partícula d90 de 1-7.5  $\mu$ m y un segundo conjunto de partículas tiene un segundo tamaño de partícula d90 de 7.6 a 100  $\mu$ m. El primer tamaño promedio de partículas puede estar en el intervalo de 1-6.5  $\mu$ m, o 1-6.0  $\mu$ m, o 1-5.5  $\mu$ m, o incluso 1-5.0  $\mu$ m, y el segundo tamaño promedio de partículas puede estar en el intervalo de 10-100  $\mu$ m, o 15-100  $\mu$ m, o 20-100  $\mu$ m, o 30-100  $\mu$ m, o incluso 50-100  $\mu$ m. Un tamaño de partícula d $_{90}$  se refiere al punto en la curva de distribución del tamaño de partícula que proporciona el punto del 90% de las partículas que tienen un tamaño igual o menor que el d $_{90}$ . En otras palabras, solo el 10% de las partículas tendrá un tamaño de partícula que es mayor que el d $_{90}$ . El material catalítico TWC puede comprender el segundo conjunto de partículas en una cantidad de 10% o más en peso, tal como 10-50% (o 10-40% o 10-30% o incluso 10-20%) en peso.

Una realización proporciona que el material catalítico TWC almacena al menos 100 mg/L (o incluso 200 mg/L) de oxígeno después de un envejecimiento de la vida útil completa. Una realización detallada proporciona que el componente de almacenamiento de oxígeno está presente en una cantidad en el intervalo de (1.0 a 4.0 g/pulgada³) 61 g/L a 244 g / L.

El material catalítico TWC puede comprender un recubrimiento de lavado que comprende un metal del grupo del platino y un componente de almacenamiento de oxígeno. Una o más realizaciones proporcionan que el recubrimiento se proporcione en una sola capa. El recubrimiento de lavado se puede proporcionar en el lado de entrada, en el lado de salida, o en ambos del filtro de material en partículas. El recubrimiento de lavado puede comprender rodio, paladio, ceria o un compuesto de ceria y alúmina. Como se desee, el recubrimiento de lavado puede estar libre de alúmina (es decir, no se agrega alúmina deliberadamente al recubrimiento de lavado, pero puede estar presente en cantidades traza), que comprende simplemente, por ejemplo, rodio, paladio y ceria o un compuesto de ceria.

En una realización, una primera capa de recubrimiento de lavado individual está presente en el lado de entrada a lo largo del 100% de la longitud axial del filtro de material en partículas y una segunda capa de recubrimiento de lavado individual está presente en el lado de salida a lo largo del 100% de la longitud axial del filtro de material en partículas. En otra realización, una primera capa de recubrimiento de lavado individual está presente en el lado de entrada a lo largo de 50 a 75% de la longitud axial del filtro de material en partículas desde el extremo corriente arriba y una segunda capa de recubrimiento de lavado individual está presente en el lado de salida a lo largo de 50 a 75% de longitud axial del filtro de material en partículas desde el extremo corriente abajo. Otra realización más proporciona que una primera capa de recubrimiento de lavado individual está presente en el lado de entrada a lo largo de hasta el 50% de la longitud axial del filtro de material en partículas desde el extremo corriente arriba y una

segunda capa de recubrimiento de lavado individual está presente en el lado de salida a lo largo de hasta un 50% de la longitud axial del filtro de material en partículas desde el extremo corriente abajo.

El filtro de material en partículas puede comprender cordierita, alúmina, carburo de silicio, titanato de aluminio o mullita.

5 Las realizaciones adicionales incluyen filtros catalizados que tienen una zona corriente arriba y una zona corriente abajo que comprenden un metal del grupo del platino, tal como un componente de paladio, en el que la zona corriente arriba comprende el metal del grupo del platino en una cantidad que es mayor que la cantidad del metal del grupo del platino en la zona corriente abajo.

Breve descripción de los dibujos.

10 La FIG. 1 es una vista esquemática que muestra un sistema de tratamiento de emisiones del motor de acuerdo con una realización detallada:

La FIG. 2 es una vista esquemática que muestra un sistema de tratamiento de emisiones del motor integrado de acuerdo con una realización;

La FIG. 3 es una vista en perspectiva de un sustrato de filtro de flujo de pared; y

15 La FIG. 4 es una vista recortada de una sección de un sustrato de filtro de flujo de pared.

La FIG. 5 es un gráfico de la caída de presión del catalizador como una función de la velocidad del motor para realizaciones de varias porosidades.

Descripción detallada

20

25

30

35

40

45

50

55

Se proporcionan sistemas de escape y componentes adecuados para su uso junto con motores de gasolina, tales como motores de inyección directa de gasolina (GDI), para capturar material en partículas además de reducir emisiones gaseosas tal como hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y monóxidos de carbono. En términos generales, dichos motores de gasolina funcionan como estequiométricos ( $\lambda = 1$ ), aunque ciertos motores GDI pueden usar un régimen pobre (λ> 1). Sin embargo, las restricciones de contrapresión y volumen en los sistemas de escape de gasolina pueden limitar la capacidad de agregar componentes de tratamiento adicionales. Es un desafío para tales sistemas acomodar bloques o recipientes adicionales a lo largo del tubo de escape. Sin embargo, a medida que los estándares de partículas se vuelven más estrictos, es necesario proporcionar una funcionalidad de captura de material en partículas sin aumentar excesivamente la contrapresión. Se ha encontrado que los filtros de material en partículas catalizadas para motores de gasolina (GPF o PFG) se pueden diseñar con la funcionalidad TWC completa al mismo tiempo que se logra una eficiencia de filtración adecuada de la materia en partículas finas del motor de gasolina. De acuerdo con la presente invención, los filtros de material en partículas que tienen una distribución de tamaño de poro que tiene dos o más tamaños de poro promedio (es decir, una distribución de tamaño de poro asimétrica) se recubren según se desee con capas de recubrimiento que tienen tamaños de partículas específicos. De esta manera, los poros de tamaño variable del filtro, junto con las superficies de la pared del filtro, se pueden catalizar para la funcionalidad TWC con un impacto mínimo en la contrapresión, mientras que la eficiencia del filtro se mejora por la presencia del recubrimiento de lavado en los poros más grandes. Preferiblemente, los niveles del recubrimiento de lavado (por ejemplo, 61 a 244 g/L (1 a 4 g/pulgada³)) se cargan en filtros de material en partículas con un impacto mínimo en la contrapresión al mismo tiempo que proporcionan simultáneamente actividad catalítica de TWC y funcionalidad de atrapamiento de partículas para cumplir con regulaciones cada vez más estrictas, tales como Euro 6. También se suministran niveles suficientes a altos de componentes de almacenamiento de oxígeno (OSC) sobre y/o dentro del filtro. Los filtros tienen una porosidad recubierta que está dentro del 7% de su porosidad no recubierta. Es decir, un filtro recubierto tiene una contrapresión similar a un filtro no recubierto, de manera que hay un impacto mínimo en el rendimiento general de la potencia del tren del motor. Preferiblemente, se puede lograr una mejor iluminación del filtro de material en partículas a través de diseños de zonificación. Según sea necesario, se pueden utilizar modificaciones mecánicas y manejo del calor para lograr temperaturas suficientes en los filtros recubiertos. Estos aspectos se pueden hacer solos o en conjunto unos con otros.

Con respecto a los filtros de material en partículas (o partículas), típicamente se piensa que son deseables poros relativamente pequeños y/o de baja porosidad para capturar la materia en partículas finas. Se ha descubierto inesperadamente en realizaciones detalladas que los filtros de mayor tamaño de poro y mayor porosidad pueden mostrar una filtración mejorada en la presencia de una carga de recubrimiento de lavado. No solo se logra una filtración mejorada, sino que las cargas del recubrimiento de lavado en filtros de tamaño de poro más grandes/mayor porosidad pueden cumplir además con los estándares de emisiones gaseosas (HC, NOx y CO). El mejoramiento del filtrado a lo largo del tiempo con una distribución constante del tamaño de partícula y la carga del recubrimiento de lavado también se logra inesperadamente por el filtro de tamaño de poro grande/alta porosidad en comparación con el filtro de tamaño de poro pequeño/baja porosidad. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que los filtros de tamaño de poro pequeño/baja porosidad generalmente no pueden acomodar una carga de catalizador suficiente para cumplir con los requisitos de conversión de HC, NO<sub>x</sub> y CO debido al impacto de la contrapresión.

De acuerdo con la presente invención, el sustrato de filtro tiene dos (o más) tamaños de poro promedio, que indica que hay más de un tamaño de poro promedio cuando se realiza una medición de la distribución del tamaño de poro. Dichas mediciones se pueden realizar sobre sustratos de filtro. De acuerdo con la presente invención, hay dos picos distintos presentes en la medición de la distribución del tamaño de poro, en los que el filtro tiene una distribución de tamaño de poro tal que un primer tamaño de poro promedio está en el intervalo de 10 a 30  $\mu$ m y un segundo tamaño de poro promedio está en el intervalo de 31 a 100  $\mu$ m, debido a una pendiente asimétrica de la distribución de tamaño de poro.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

De manera similar, los materiales catalíticos pueden caracterizarse por tener dos (o más) tamaños de partícula promedio, que indica que puede haber más de un tamaño de partícula promedio presente en el material catalítico. Una forma de demostrar esto es mediante una curva de distribución de tamaño de partícula asimétrica. Dicha curva puede resultar de la suma de una o más distribuciones monomodales (es decir, simétricas). De acuerdo con la presente invención, hay dos picos distintos presentes en la medición de la distribución del tamaño de partícula del material catalítico. De acuerdo con la presente invención, el catalizador o material catalítico está provisto con una distribución de tamaño de partícula tal que un primer tamaño de partícula de está en el intervalo de 1 a 7.5 µm (por ejemplo, aproximadamente 66.5, 6.0, 5.5, 5, 4, 3, 2, o incluso 1 µm) y un segundo tamaño de partícula d₀ está en el intervalo de 7.6 a 100 µm (por ejemplo, 7.6, 10, 15, 20, 30 o incluso 50 µm). La entrega de un material catalítico que tiene más de un tamaño de partícula promedio se puede realizar de muchas maneras, por ejemplo, proporcionando uno o más recubrimientos de lavado que tienen una distribución de tamaño de partícula de dos o más tamaños de partícula promedio, o proporcionando uno o más recubrimientos de lavado que tienen cada uno una distribución de tamaño de partícula monomodal o única diferente, o por combinaciones de los mismos. En una realización, se proporciona un recubrimiento de lavado que tiene una distribución de tamaño de partícula tal que hay dos tamaños de partícula promedio (d50) y/o d90. En otra realización, se proporcionan dos recubrimientos de lavado, tendiendo cada uno una distribución de tamaño de partícula monomodal diferente. Una realización adicional proporciona que un primer recubrimiento de lavado tenga una distribución de tamaño de partícula de dos tamaños de partícula promedio (d50) y/o d90 y un segundo recubrimiento de lavado tiene una distribución de tamaño de partícula monomodal. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el uso de material catalítico que tiene una distribución de tamaño de partícula con más de un tamaño de partícula promedio mejorará el recubrimiento sobre y dentro de un filtro que tiene una distribución de tamaño de poro con más de un tamaño de poro promedio. Luego se puede proporcionar una distribución general de la porosidad/tamaño de poro adecuada para atrapar material en partículas finas del motor GDI mientras se proporciona un tratamiento catalítico de las emisiones sin sacrificar la contrapresión.

La referencia a "funcionalidad de TWC completa" indica que la oxidación de HC y CO y la reducción de NO<sub>x</sub> pueden lograrse de acuerdo con los requisitos de las agencias reguladoras y/o fabricantes de automóviles. De esta manera, se proporcionan componentes de metal del grupo del platino, tal como platino, paladio y rodio, para lograr conversiones de HC, CO y NOx, y se proporcionan componentes suficientes de almacenamiento de oxígeno (OSC) para lograr una capacidad de almacenamiento de oxígeno suficiente para garantizar una conversión adecuada de HC, NO<sub>x</sub> y CO en un entorno de diferentes proporciones A/F (aire a combustible). Una capacidad de almacenamiento de oxígeno suficiente generalmente indica que después de un envejecimiento de la vida útil completa según lo definido por un fabricante de automóviles, el catalizador puede almacenar y liberar una cantidad mínima de oxígeno. En un ejemplo, una capacidad de almacenamiento de oxígeno útil puede ser de 100 mg por litro de oxígeno. Para otro ejemplo, una capacidad de almacenamiento de oxígeno suficiente puede ser de 200 mg por litro de oxígeno después de 80 horas de envejecimiento exotérmico a 1050°C. Se necesita suficiente capacidad de almacenamiento de oxígeno para garantizar que los sistemas de diagnóstico a bordo (OBD) detecten un catalizador en funcionamiento. En la ausencia de suficiente capacidad de almacenamiento de oxígeno, el OBD activará una alarma de un catalizador que no funciona. La alta capacidad de almacenamiento de oxígeno es mayor que la cantidad suficiente, lo que amplía la ventana operativa del catalizador y permite una mayor flexibilidad en el manejo del motor para un fabricante de automóviles.

La referencia al componente de almacenamiento de oxígeno (OSC) se refiere a una entidad que tiene un estado de multivalencia y puede reaccionar activamente con oxidantes tal como el oxígeno u óxidos nitrosos bajo condiciones oxidativas, o reacciona con reductores tal como el monóxido de carbono (CO) o hidrógeno bajo condiciones de reducción. Ejemplos de componentes de almacenamiento de oxígeno adecuados incluyen ceria. La praseodimia también se puede incluir como un OSC. El suministro de un OSC a la capa de recubrimiento de lavado se puede lograr mediante el uso de, por ejemplo, óxidos mixtos. Por ejemplo, la ceria se puede suministrar con un óxido mixto de cerio y circonio, y/o un óxido mixto de cerio, circonio y neodimio. Por ejemplo, la praseodimia se puede administrar mediante un óxido mixto de praseodimio y circonio, y/o un óxido mixto de praseodimio, cerio, lantano, itrio, circonio y neodimio.

Volviendo a la FIG. 1, un sistema 3 de tratamiento de emisiones comprende un motor 5 de gasolina que lleva el escape a través de la línea 7 a un primer catalizador 9 TWC opcional. En algunos casos, el primer catalizador TWC puede ser más pequeño de lo que se necesita debido a un filtro 13 de material en partículas recubierto con TWC ubicado corriente abajo, que recibe la corriente de escape a través de la línea 11. En los casos donde el filtro 13 de material en partículas recubierto con TWC proporciona una funcionalidad de TWC completa, es posible que el primer TWC no sea necesario. La línea 15 puede conducir a otros componentes del tratamiento y/o al tubo de cola y fuera

del sistema. En otros casos, el filtro 13 de material en partículas recubierto con TWC contiene una carga de catalizador TWC que está diseñada para funcionar junto con el primer catalizador TWC para cumplir con los requisitos de emisión.

La FIG. 2 muestra un sistema 30 integrado de tratamiento de emisiones que comprende una sección 32 de catalizador TWC, una sección 34 de filtro de material en partículas, una trampa 36 opcional de NO<sub>x</sub> y SCR 38. Durante el tratamiento de una corriente de emisión de gases de escape, los gases de escape fluyen desde un motor a través del sistema 30 integrado de tratamiento de emisiones para el tratamiento y/o conversión de contaminantes de emisión de gases de escape, tal como hidrocarburos no quemados (HC), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y materia en partículas. El gas de escape fluye secuencialmente a través de la sección 32 de catalizador TWC corriente arriba, una sección 34 del filtro de material en partículas, una trampa 36 opcional de NO<sub>x</sub> y un catalizador 38 de SCR. De acuerdo con la presente invención, el catalizador TWC está recubierto sobre el filtro de material en partículas, eliminando así una sección.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Los catalizadores TWC que exhiben una buena actividad y una larga vida útil comprenden uno o más metales del grupo del platino (por ejemplo, platino, paladio, rodio, renio e iridio) dispuestos en un área de superficie alta, un soporte de óxido de metal refractario, por ejemplo, un recubrimiento de alúmina de alta área superficial. El soporte se lleva sobre un sustrato de flujo de pared, tal como una estructura de panal de cerámica refractaria. Los soportes de óxido de metal refractario se pueden estabilizar contra la degradación térmica por materiales tal como zirconia, titania, óxidos de metales alcalinotérreos tales como baria, calcia o estroncio o, más comúnmente, óxidos de metales de tierras raras, por ejemplo, ceria, lantana y mezclas de dos o más óxidos de metales de tierras raras. Por ejemplo, ver Patente de EE.UU. No. 4,171,288 (Keith). Los catalizadores TWC también pueden formularse para incluir un componente de almacenamiento de oxígeno.

La referencia a un "soporte" en una capa de recubrimiento de lavado de catalizador se refiere a un material que recibe metales preciosos, estabilizadores, promotores, aglutinantes y similares mediante asociación, dispersión, impregnación u otros métodos adecuados. Los ejemplos de soportes incluyen, pero no se limitan a, óxidos metálicos refractarios de alta área superficial y compuestos que contienen componentes de almacenamiento de oxígeno. Los soportes de óxido de metal refractario de alta superficie se refieren a partículas de soporte que tienen poros más grandes que 20 Å y una amplia distribución de poros. Soportes de óxido de metal refractario de alta área de superficie, por ejemplo, materiales de soporte de alúmina, también denominados "alúmina gamma" o "alúmina activada", típicamente exhiben un área de superficie BET en exceso de 60 metros cuadrados por gramo ("m²/g"), a menudo hasta unos 200 m²/g o más. Dicha alúmina activada usualmente es una mezcla de las fases gamma y delta de alúmina, pero también puede contener cantidades sustanciales de las fases de alúmina eta, kappa y theta. Se pueden usar otros óxidos metálicos refractarios distintos de la alúmina activada como un soporte para al menos algunos de los componentes catalíticos en un catalizador dado. Por ejemplo, se conocen ceria a granel, zirconia, alúmina alfa y otros materiales para tal uso. Aunque muchos de estos materiales tienen la desventaja de tener un área de superficie BET considerablemente más baja que la alúmina activada, esa desventaja tiende a compensarse por una mayor durabilidad del catalizador resultante. "Área de superficie BET" tiene su significado habitual de referirse al método de Brunauer, Emmett, Teller para determinar el área de superficie mediante la adsorción de N2.

Una o más realizaciones incluyen un soporte de óxido de metal refractario de gran área superficial que comprende un compuesto activado seleccionado del grupo que consiste en alúmina, alúmina-zirconia, alúmina-ceria-zirconia, lantana-alúmina, lantana-zirconia-alúmina, baria-alúmina, baria lanthana-alumina, baria lanthana-neodimia alumina, y alumina-ceria. Los ejemplos de materiales compuestos que contienen componentes de almacenamiento de oxígeno incluyen, entre otros, ceria-zirconia y ceria-zirconia-lanthana. La referencia a un "compuesto de ceria-zirconia" significa un compuesto que comprende ceria y zirconia, sin especificar la cantidad de ninguno de los componentes. Los compuestos de ceria-zirconia adecuados incluyen, pero no están limitados a, compuestos que tienen, por ejemplo, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55 %, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90% o incluso 95% del contenido de ceria. Ciertas realizaciones proporcionan que el soporte comprende ceria a granel que tiene un contenido nominal de ceria del 100% (es decir,> 99% de pureza). En una o más realizaciones, el material de soporte está sustancialmente libre de alúmina para maximizar la capacidad de almacenamiento de oxígeno del catalizador. La referencia a "sustancialmente libre de alúmina" significa que la alúmina está presente en una cantidad de no más del 5% de la carga total del material catalítico. Según se desee, el material catalítico puede estar completamente libre de alúmina, es decir, puede estar libre de alúmina.

Como se usa aquí, los tamices moleculares, tal como zeolitas, se refieren a materiales, que pueden en forma de material en partículas soportar metales del grupo precioso catalítico, donde los materiales tienen una distribución de poros sustancialmente uniforme, con un tamaño de poro promedio que no es mayor que 20 Å. La referencia a un "soporte sin zeolita" en una capa de recubrimiento de lavado de catalizador se refiere a un material que no es un tamiz molecular o zeolita y que recibe metales preciosos, estabilizadores, promotores, aglutinantes y similares mediante asociación, dispersión, impregnación u otros métodos adecuados. Los ejemplos de dichos soportes incluyen, pero no se limitan a, óxidos metálicos refractarios de alta área superficial.

La referencia a "impregnado" indica que una solución que contiene metales preciosos se coloca en los poros de un soporte. En realizaciones detalladas, la impregnación de metales preciosos se logra con una humedad incipiente, donde un volumen de solución que contiene metal precioso diluido es aproximadamente igual al volumen de poros

de los cuerpos de soporte. La impregnación de humedad incipiente generalmente conduce a una distribución sustancialmente uniforme de la solución del precursor en todo el sistema de poros del soporte. La referencia a "contacto íntimo" incluye tener una cantidad efectiva de componentes en dicho contacto (por ejemplo, Pd y OSC) en el mismo soporte, en contacto directo y/o en una proximidad sustancial de tal manera que el OSC haga contacto con los componentes de oxígeno antes del componente de Pd.

El material catalítico TWC puede comprender un primer recubrimiento de lavado que comprende un metal del grupo del platino y un material compuesto del componente de almacenamiento de oxígeno. Opcionalmente, el filtro se puede recubrir antes de cualquier recubrimiento de lavado que contiene metal del grupo del platino con un recubrimiento de lavado inferior que comprende ceria y, opcionalmente, un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en lantano, circonio, praseodimio, itrio y neodimio. El componente de almacenamiento de oxígeno puede preajustarse en una cantidad en el intervalo de (0.5 a 4.0 g/pulgada³) 30.5 g/L a 244 g/L. Una realización proporciona el material catalítico TWC que está sustancialmente libre de alúmina. Otra realización proporciona que el material catalítico TWC está libre de componentes de atrapamiento de NO<sub>x</sub>. En otra realización más, el material catalítico TWC almacena al menos 200 mg/L de oxígeno después de un envejecimiento de la vida útil completa.

En una realización zonificada, el filtro de material en partículas catalizado comprende una zona corriente arriba y una zona corriente abajo que comprenden un componente de paladio, en la que la zona corriente arriba comprende el componente paladio en una cantidad que es mayor que la cantidad del componente paladio en la zona corriente abajo. Un ejemplo proporciona que hay (20-100 g/pies³) de 0.7 a 3.5 g/L de paladio en la zona corriente arriba y de 0.04 a 0.7 g/L (1-20 g/pies³) para corriente abajo.

20 Trampa de material en partículas

5

10

25

30

35

40

45

50

55

60

La referencia a la trampa de material en partículas indica un filtro dimensionado y configurado para atrapar las partículas generadas por las reacciones de combustión en el motor de inyección directa de gasolina. La captura de material en partículas puede ocurrir, por ejemplo, mediante el uso de un filtro de material en partículas (u hollín), mediante el uso de un sustrato de flujo continuo que tiene una trayectoria interna tortuosa de modo que un cambio en la dirección del flujo del material en partículas hace que él salga de la corriente de escape, mediante el uso de un sustrato metálico, tal como un soporte de metal corrugado, o mediante otros métodos conocidos por los expertos en la técnica. Otros dispositivos de filtración pueden ser adecuados, tal como un tubo con una superficie rugosa que puede eliminar partículas de la corriente de escape. Un tubo con una curva también puede ser adecuado.

Con referencia a los filtros, la FIG. 3 representa una vista en perspectiva de un sustrato de filtro de flujo de pared a manera de ejemplo adecuado para un filtro de material en partículas. Los sustratos de flujo de pared útiles para soportar las composiciones de catalizador de oxidación o TWC tienen una pluralidad de pasajes de flujo de gas finos y sustancialmente paralelos que se extienden a lo largo del eje longitudinal (o longitud axial) del sustrato. Típicamente, cada paso está bloqueado en un extremo del cuerpo del sustrato, con pasajes alternativos bloqueados en las superficies opuestas. Dichos portadores monolíticos pueden contener hasta aproximadamente 46.5 pasos de flujo (o "celdas") por cm cuadrado (300 celdas por pulgada cuadrada) de corte transversal, aunque pueden usarse muchos menos. Por ejemplo, el portador puede tener desde aproximadamente 1 a 46.5 (7 a 300), más usualmente desde aproximadamente 31 a 46.5 (200 a 300), celdas por cm cuadrado (celdas por pulgada cuadrada ("cpsi")). Las celdas pueden tener cortes transversales que son rectangulares, cuadrados, circulares, ovalados, triangulares, hexagonales o de otras formas poligonales. Los sustratos de flujo de pared típicamente tienen un espesor de pared entre 0.2 y 0.4 mm (0.008 y 0.016 pulgadas). Los sustratos de flujo de pared específicos tienen un espesor de pared de entre 0.25 y 0.3 (0.010 y 0.012 pulgadas). La zonificación axial puede ser deseable de modo que se proporcione un recubrimiento a lo largo de una longitud axial del filtro. En el lado de entrada, según se mide desde el extremo 54 corriente arriba, un recubrimiento puede extenderse hasta el 50% de la longitud axial (por ejemplo, 1 a 49.9%, o 10 a 45%), 50 a 75% de la longitud axial, o incluso el 100% de la longitud axial. En el lado de salida, medido desde el extremo 56 corriente abajo, un recubrimiento puede extenderse hasta el 50% de la longitud axial (por ejemplo, 1 a 49.9%, o 10 a 45%), 50 a 75% de la longitud axial, o incluso el 100% de la longitud axial.

Las FIGS. 3 y 4 ilustran un sustrato 50 de filtro de flujo de pared que tiene una pluralidad de pasajes 52. Los pasajes están encerrados tubularmente por las paredes 53 internas del sustrato de filtro. El sustrato tiene un extremo 54 de entrada o corriente arriba y un extremo 56 de salida o corriente abajo. Pasajes alternos están conectados en el extremo de entrada con conectores 58 de entrada y en el extremo de salida con conectores 60 de salida para formar patrones opuestos de tablero de ajedrez en la entrada 54 y la salida 56. Una corriente 62 de gas entra por el extremo 54 corriente arriba a través de la entrada 64 del canal desconectado, se detiene mediante el conector 60 de salida y se difunde a través de las paredes 53 del canal (que son porosas) hacia el lado 66 de salida. Un recubrimiento en el lado de entrada del medio de filtro indica que el recubrimiento reside en o dentro de las paredes 53, de manera que la corriente 62 de gas se pone en contacto primero con el recubrimiento de entrada. Un recubrimiento en el lado de salida del filtro indica que el recubrimiento reside en o dentro de las paredes 53, de manera que la corriente 62 de gas entra en contacto con el recubrimiento de salida después del recubrimiento de entrada. El gas no puede volver al lado de entrada de las paredes debido a los conectores 58 de entrada.

Los sustratos de filtro de flujo de pared pueden estar compuestos de materiales cerámicos tales como cordierita, alúmina, carburo de silicio, titanato de aluminio, mullita o metal refractario. Los sustratos de flujo de pared también

pueden estar formados de materiales compuestos de fibra 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 soportar el medio ambiente, particularmente las altas temperaturas, encontradas en el tratamiento de las corrientes de escape.

Los sustratos de flujo de pared como se usan en el sistema de la invención incluyen panales porosos de paredes delgados (monolitos) a través de los cuales pasa la corriente de fluido sin causar un aumento demasiado grande de la contrapresión o presión a través del artículo. Los sustratos de flujo de pared de cerámica utilizados en el sistema pueden estar formados por un material que tiene una porosidad de al menos 40% (por ejemplo, de 40 a 70%). Los sustratos de flujo de pared útiles pueden tener un tamaño de poro promedio total de 10 o más micrones. De acuerdo con la presente invención, los sustratos tienen una porosidad de al menos 55% y un primer tamaño de poro promedio en el intervalo de 10 a 30 micrones y un segundo tamaño de poro promedio en el intervalo de 31 a 100 micrones. Cuando los sustratos con estas porosidades y estos tamaños promedio de poros se recubren con las técnicas que se describen a continuación, se pueden cargar niveles adecuados de composiciones de TWC sobre los sustratos para lograr una excelente eficiencia de conversión de hidrocarburos, CO y/o NOx. Estos sustratos aún pueden conservar las características adecuadas de flujo de escape, es decir, contrapresiones aceptables, a pesar de la carga de catalizador.

El filtro de flujo de pared porosa usado en esta invención se cataliza porque la pared del elemento tiene en su interior o contiene uno o más materiales catalíticos. Los materiales catalíticos pueden estar presentes en el lado de entrada de la pared del elemento en solitario, el lado de salida en solitario, tanto el lado de entrada como el de salida, o la pared en sí puede consistir en todo o en parte en el material catalítico. Esta invención incluye el uso de uno o más recubrimientos de lavado de materiales catalíticos y combinaciones de uno o más recubrimientos de lavado de materiales catalíticos en las paredes de entrada y/o salida del elemento.

Para recubrir los filtros de flujo de pared con el TWC o la composición de catalizador de oxidación, los sustratos se sumergen verticalmente en una porción de la pasta de catalizador de tal manera que la parte superior del sustrato se ubica justo por encima de la superficie de la pasta. De esta manera, la pasta entra en contacto con la cara de entrada de cada pared de panal, pero se previene que entre en contacto con la cara de salida de cada pared. La muestra se deja en la pasta durante unos 30-60 segundos. El filtro se retira de la pasta, y el exceso de pasta se elimina del filtro de flujo de pared primero permitiendo que drene de los canales, luego soplando con aire comprimido (en contra de la dirección de la penetración de la pasta) y luego extrayendo un vacío de la dirección de penetración de la pasta. Al utilizar esta técnica, la pasta de catalizador impregna las paredes del filtro, pero los poros no se obstruyen en la medida en que se acumule una contrapresión indebida en el filtro terminado. Como se usa aquí, el término "permeado" cuando se usa para describir la dispersión de la pasta de catalizador en el filtro, indica que la composición del catalizador se dispersa por toda la pared del filtro.

Los filtros recubiertos se secan típicamente a aproximadamente 100°C y se calcinan a una temperatura más alta (por ejemplo, 300 a 450°C y hasta 590°C). Después de la calcinación, la carga del catalizador se puede determinar mediante el cálculo de los pesos recubiertos y no recubiertos del filtro. Como será evidente para los expertos en la técnica, la carga de catalizador puede modificarse alterando el contenido de sólidos de la pasta de recubrimiento. Alternativamente, se pueden realizar inmersiones repetidas del filtro en la pasta de recubrimiento, seguido de la eliminación de la pasta en exceso como se describió anteriormente.

Preparación de recubrimientos de lavado de material compuesto de catalizador

5

10

15

20

25

30

35

50

55

60

Los compuestos de catalizador pueden formarse en una sola capa o capas múltiples. En algunos casos, puede ser adecuado preparar una pasta de material catalítico y usar esta pasta para formar múltiples capas sobre el soporte. Los materiales compuestos pueden prepararse fácilmente mediante procesos bien conocidos en la técnica anterior. Un proceso representativo se establece a continuación. Como se usa aquí, el término "recubrimiento de lavado" tiene su significado habitual en la técnica de un recubrimiento delgado y adherente de un material catalítico u otro aplicado a un material portador de sustrato, tal como un miembro portador de tipo panal, que es suficientemente poroso para permitir el paso allí a través de la corriente de gas que se va a tratar. Una "capa de recubrimiento de lavo", por lo tanto, se define como un recubrimiento que se compone de partículas de soporte. Una "capa de recubrimiento de lavado catalizada" es un recubrimiento compuesto de partículas de soporte impregnadas con componentes catalíticos.

El material compuesto catalítico se puede preparar fácilmente en capas sobre un portador. Para una primera capa de un recubrimiento de lavado específico, las partículas finamente divididas de un óxido de metal refractario de área de superficie alta tal como gamma alúmina se suspenden en un vehículo apropiado, por ejemplo, agua. Para incorporar componentes tales como metales preciosos (por ejemplo, paladio, rodio, platino y/o combinaciones de los mismos), estabilizadores y/o promotores, dichos componentes pueden incorporarse en la pasta como una mezcla de compuestos o complejos solubles en agua o que se pueden dispersar en agua. Típicamente, cuando se desea paladio, el componente de paladio se utiliza en la forma de un compuesto o complejo para lograr la dispersión del componente sobre el soporte de óxido metálico refractario, por ejemplo, alúmina activada. El término "componente de paladio" indica cualquier compuesto, complejo o similar que, tras la calcinación o el uso del mismo, se descompone o se convierte de otra manera en una forma catalíticamente activa, generalmente el metal o el óxido metálico. Los compuestos solubles en agua o los compuestos o complejos que se pueden dispersar en agua del

componente metálico pueden usarse siempre que el medio líquido usado para impregnar o depositar el componente metálico sobre las partículas de soporte de óxido metálico refractario no reaccione adversamente con el metal o su compuesto o su complejo u otros componentes que pueden estar presentes en la composición catalizadora y pueden eliminarse del componente metálico por volatilización o descomposición por calentamiento y/o aplicación de un vacío. En algunos casos, la eliminación completa del líquido puede no tener lugar hasta que el catalizador se ponga en uso y se someta a las altas temperaturas que se producen durante la operación. En general, tanto desde el punto de vista de aspectos económicos como ambientales, se utilizan soluciones acuosas de compuestos solubles o complejos de metales preciosos. Por ejemplo, los compuestos adecuados son nitrato de paladio o nitrato de rodio.

- 10 Un método adecuado para preparar cualquier capa del compuesto catalizador en capas de la invención es preparar una mezcla de una solución de un compuesto de metal precioso deseado (por ejemplo, compuesto de paladio) y al menos un soporte, tal como un soporte finamente dividido, de área de superficie alta, te de óxido de metal refractario, por ejemplo, gamma alúmina, que está lo suficientemente seco como para absorber sustancialmente toda la solución para formar un sólido húmedo que luego se combina con aqua para formar una pasta que se puede 15 recubrir. En una o más realizaciones, la pasta es ácida, que tiene, por ejemplo, un pH de aproximadamente 2 a menos de aproximadamente 7. El pH de la pasta puede disminuirse mediante la adición de una cantidad adecuada de un ácido inorgánico u orgánico a la pasta. Se pueden usar combinaciones de ambos cuando se considera la compatibilidad del ácido y las materias primas. Los ácidos inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, ácido nítrico. Los ácidos orgánicos incluyen, pero no se limitan a, ácido acético, propiónico, oxálico, malónico, succínico, 20 glutámico, adípico, maleico, fumárico, ftálico, tartárico, cítrico y similares. Posteriormente, si se desea, se pueden agregar a la pasta compuestos solubles en agua o que se pueden dispersar en agua de componentes de almacenamiento de oxígeno, por ejemplo, compuesto de cerio-circonio, un estabilizador, por ejemplo, acetato de bario, y un promotor, por ejemplo, nitrato de lantano.
- En una realización, la pasta se tritura a continuación para dar como resultado sustancialmente todos los sólidos que tienen tamaños de partícula de menos de aproximadamente 30 micrones, es decir, entre aproximadamente 0.1 y 15 micrones, en un diámetro promedio. La trituración se puede lograr en un molino de bolas, molino circular u otro equipo similar, y el contenido de sólidos de la pasta puede ser, por ejemplo, aproximadamente 20 a 60% en peso, más particularmente aproximadamente de 30-40 % en peso.
  - Se pueden preparar capas adicionales, es decir, las capas segunda y tercera, y depositarse sobre la primera capa de la misma manera que se describió anteriormente para la deposición de la primera capa sobre el soporte.

#### **Ejemplos**

30

45

50

Los siguientes ejemplos no limitantes servirán para ilustrar las diversas realizaciones de la presente invención. En cada uno de los ejemplos, el portador es cordierita.

### Ejemplo 1

# 35 Comparativo

Se preparó un catalizador de conversión de tres vías (TWC) en un sustrato de flujo continuo de panal con una carga de recubrimiento de lavado de (1 g/pulgada³) 61 g/L. El sustrato de flujo continuo tenía un tamaño de 12x13 cm (4.66\*5"), 46.5 celdas/cm² (300/12 cpsi), 1.4 L de volumen, 1 g/L (30 g/pies³) de metales del grupo del platino (PGM), y una proporción PGM de Pt/Pd/Rh de 0/27/3.

# 40 Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un filtro de partículas de baja porosidad que tenía un catalizador de conversión de tres vías (TWC) dentro de la pared del sustrato con cargas de recubrimiento de lavado de (1 g/pulgada³) 61 g/L, 122 g/L (2 g/pulgada³), y (3 g/pulgada³) 183 g/L. El sustrato del filtro tenía un tamaño de 12x13 cm (4.66\*5"), 46.5 celdas/cm² (300/12 cpsi), 1.4 L de volumen, 1 g/L (30 g/pies³) de metales del grupo del platino (PGM) y una proporción PGM de Pt/Pd/Rh de 0/27/3. El sustrato de filtro tenía una porosidad del 45% y un tamaño promedio de poros de 13 μm.

## Ejemplo 3 de referencia

Se preparó un filtro de partículas de alta porosidad que tenía un catalizador de conversión de tres vías (TWC) dentro de la pared del sustrato con cargas de recubrimiento de lavado de (1 g/pulgada³) 61 g/L, (2 g/pulgada³) 122 g/L, y (3 g/pulgada³) 183 g/L. El sustrato del filtro tenía un tamaño de 12x13 cm (4.66\*5"), 46.5 celdas/cm2 (300/12 cpsi), 1.4 L de volumen, 1 g/L (30 g/pies³) de metales del grupo del platino (PGM) y una proporción de PGM de Pt/Pd/Rh de 0/27/3. El sustrato de filtro tenía una porosidad del 65% y un tamaño promedio de poros de 20 µm.

## Ejemplo 4

Los materiales compuestos de los Ejemplos 1, 2 y 3, que tienen cada uno (1 g/pulgada³) 61 g/L, se envejecieron durante 4 horas bajo un envejecimiento en horno hidrotermal a 900°C en 2% de O₂, 10% de H₂O y balance de N₂.

Bajo las condiciones del New European Drive Cycle (NEDC) y un motor de 1.6L con material compuesto ubicado corriente abajo del motor de inyección directa de gasolina en una posición de acoplamiento cerrado, se midió el número de material en partículas utilizando el protocolo PMP (Tabla 1). También se midieron las emisiones de hidrocarburos sin metano (NMHC), hidrocarburos totales (HC), monóxido de carbono (CO) y NO<sub>x</sub> (Tabla 1).

5 Tabla 1

	Ejemplo 1 Comparativo	Ejemplo 2* (baja porosidad)	Ejemplo 3 (alta porosidad)	Estándar Euro 6
Número de material en partículas (#/km)	1.61E+12	1.91E+11	7.08E+11	6.00E+11*
NMHC (g/km)	0.06	0.155	0.134	0.068
THC (g/km)	0.069	0.169	0.146	0.1
CO/10 (g/km)	0.0313	0.07	0.0585	0.1
NO <sub>x</sub> (g/km)	0.124	0.244	0.228	0.060

Según lo propuesto por la Comisión Europea.

Hay una eficacia catalítica de TWC significativamente menor para los filtros recubiertos de los Ejemplos 2 y 3 en comparación con el Ejemplo comparativo 1. El sustrato de flujo continuo comparativo del Ejemplo 1, sin embargo, no muestra eficacia de filtración. El filtro de baja porosidad del Ejemplo 2 en una carga de recubrimiento de lavado de (1 g/pulgada³) 61 g/L cumplió con el estándar Euro 6. La contrapresión de los Ejemplos 2 y 3 se evaluó durante el segmento EUDC del NEDC. Hubo una contrapresión significativamente mayor para el Ejemplo 2 en comparación con el Ejemplo 3.

## Ejemplo 5

10

15

Los materiales compuestos del Ejemplo 3 a diferentes cargas de recubrimiento de lavado se envejecieron durante 80 horas bajo un envejecimiento exotérmico a 1000ºC. Bajo las condiciones del New European Drive Cycle (NEDC) y un motor de 1.6L con material compuesto ubicado corriente abajo del motor de inyección directa de gasolina en una posición de acoplamiento cerrado, se midió el número de material en partículas utilizando el protocolo PMP (Tabla 2a). También se midieron las emisiones de masa en partículas, hidrocarburos totales (HC), monóxido de carbono (CO) y NO<sub>x</sub> (Tabla 2a).

20 Tabla 2a

	Ejemplo 3 (1 g/pulgada <sup>3</sup> )	Ejemplo 3 (2 g/pulgada³)	Ejemplo 3 (3 g/pulgada <sup>3</sup> )	Estándar Euro 6
	61 g/L	122 g/L	183 g/L	
Número de material en partículas (#/km)	4.09E+12	1.30E+11	8.3E+10	6.00E+11*
Masa de material en partículas (g/km)	0.0005	0.0006	0.0007	0.0045
HC (g/km)	0.335	0.294	0.269	0.1
CO/10 (g/km)	0.1744	0.1585	0.1366	0.1
NO <sub>x</sub> (g/km)	0.425	0.385	0.289	0.060

El aumento de la carga del recubrimiento de lavado movió el filtro de alta porosidad bien por debajo de la regulación del número de material en partículas Euro 6. Las emisiones de material en partículas de todos los filtros cumplieron

<sup>(\*)</sup> No conforme a la invención

fácilmente con el estándar Euro 6. Una mayor carga de material de recubrimiento reduce las emisiones, especialmente los NO<sub>x</sub>. La contrapresión para el Ejemplo 3, filtro de alta porosidad, a 122 g/L (2 g/pulgada³) de carga fue similar a un filtro sin recubrimiento de baja porosidad como se proporciona en el Ejemplo 2.

Los sustratos de filtro de 12x13 cm (4.66x4.5") de la porosidad de las cargas de los filtros de alta porosidad del Ejemplo 3 también se envejecieron durante 80 horas bajo un envejecimiento exotérmico de 1000°C y se probaron sus capacidades de almacenamiento de oxígeno. La Tabla 2b proporciona un resumen de los datos, que se calcularon con base en tiempo de retardo del sensor delantero/trasero rico/pobre a 501°C/26.1 kg/h.

Tabla 2b

			Ejemplo 3 (3 g/pulgada³)
	61 g/L	122 g/L	183 g/L
Almacenamiento de oxígeno (mg)	12.0	20.9	28.9

10 El aumento de la carga del recubrimiento de lavado también aumenta la capacidad de almacenamiento de oxígeno.

### Ejemplo 6

5

Los filtros recubiertos que tienen (1 g/pulgada³) 61 g/L y (3 g/pulgada³) 183 g/L se combinaron con un catalizador TWC acoplado cerrado en un sustrato de flujo continuo que tiene 2 g/L (60 g/pies³) del grupo de metales preciosos. Se analizaron las emisiones de CO₂ junto con sistemas comparativos que tienen solo el catalizador TWC acoplado cerrado en un sustrato de flujo continuo (CC) o el catalizador TWC acoplado cerrado en un sustrato de flujo continuo en combinación con un TWC debajo del piso (UF). Los resultados para las evaluaciones individuales de NEDC en un motor de 2.0L con un material compuesto ubicado corriente abajo del motor de inyección directa de gasolina en la posición debajo del piso, se proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 3

Emisiones de CO <sub>2</sub> (g/km)	CC + Ejemplo 3 (1 g/pulgada³) 61 g/L	CC+ Ejemplo 3 (3 g/pulgada <sup>3</sup> ) 183 g/L	Solo CC	CC + UF TWCs
Prueba # 1	186.89	183.04	186.5	183.16
Prueba # 2	184.03	182.9	185.97	184.3
Prueba # 3	182.39	184.4	185.04	182.23
Prueba # 4	180.82	182.7	-	-
Prueba # 5	181.6	-	-	-

20

15

Los niveles similares de emisiones de CO<sub>2</sub> para el catalizador TWC acoplado cerrado en combinación con filtros de material en partículas recubiertos en comparación con los sistemas de solo catalizador TWC indicaron que no hay penalización de combustible bajo las condiciones de prueba NEDC.

## Ejemplo 7

Los sistemas del Ejemplo 6, con la adición de la carga (2 g/pulgada³) de 122 g/L del Ejemplo 3, se envejecieron luego durante 80 horas bajo un envejecimiento exotérmico de 1000°C. Bajo condiciones del New European Drive Cycle (NEDC) y un motor de 2.0L con material compuesto ubicado corriente abajo del motor de inyección directa de gasolina en la posición de piso, se midieron los hidrocarburos totales (HC), monóxido de carbono (CO) y NO<sub>x</sub> (Tabla 4).

30

Tabla 4

	CC + Ejemplo 3 (1	CC+ Ejemplo 3 (2	CC+ Ejemplo 3 (3	Solo CC	CC + UF
	g/pulgada <sup>3</sup> )	g/pulgada <sup>3</sup> )	g/pulgada <sup>3</sup> )		
	61 g/L	122 g/L	183 g/L		
HC (g/km)	0.0428	0.0411	0.0370	0.0472	0.0283

CO/10 (g/km)	0.0579	0.0601	0.0592	0.0640	0.0444
NO <sub>x</sub> (g/km)	0.0498	0.0459	0.0449	0.0615	0.0343

La adición de TWC bajo el suelo (UF) o un filtro de material en partículas recubierto permitió que el sistema cumpliera con los estándares de emisiones Euro 6.

### Ejemplo 8

5 Un sistema de un catalizador TWC de metal del grupo del platino de 2 g/L (60 g/pies³) en una posición de acoplamiento cerrado y un filtro de material en partículas recubierto de 183 g/L (3 g/pulgada³) se envejeció durante 80 horas bajo envejecimiento exotérmico a 1000°C y se probó bajo pruebas repetidas de NEDC usando un motor de 2.0L. La Tabla 5 muestra los números de material en partículas para el filtro recubierto después de 3 pruebas. Este filtro recubierto se sometió luego a una actividad de regeneración de 15 minutos de conducción simulada en carretera, múltiples aceleraciones y cortes de combustible teniendo velocidad máxima de ~ 130 km/h y alcanzando los 700 ° C. Las pruebas de NEDC se repitieron 4 veces más.

Tabla 5

Número de material en partículas (#/km)	Ejemplo 3
Prueba # 1	2.53E+11
Prueba # 2	4.96E+10
Prueba # 3	2.00E+10
Evento de regeneración.	
Prueba # 1b	2.35E+11
Prueba # 2b	4.89E+10
Prueba # 3b	2.68E+10
Prueba # 4b	1.68E+10

La tabla 5 indica que la eficiencia de filtración del filtro de material en partículas mejoró con el tiempo. Además, se muestra que el filtro recubierto puede regenerarse bajo las condiciones de conducción previstas en la carretera. También se obtuvieron datos de emisiones que no mostraron ningún efecto en la conversión de HC, CO o NO<sub>x</sub> después del evento de regeneración.

## Ejemplo 9

20

Los filtros de material en partículas recubiertos de cargas variables del Ejemplo 3 se probaron bajo pruebas NEDC repetidas usando un motor de 2.0L con material compuesto ubicado corriente abajo del motor de inyección directa de gasolina en una posición debajo del piso. La Tabla 6 muestra los números de material en partículas para los filtros recubiertos.

Tabla 6

	CC + Ejemplo 3 (1 g/pulgada³) 61 g/L	CC+ Ejemplo 3 (2 g/pulgada³) 122 g/L	CC+ Ejemplo 3 (3 g/pulgada³) 183 g/L
Prueba # 1	6.74E+11	3.33E+11	2.35E+11
Prueba # 2	5.26E+11	7.08E+10	4.89E+10
Prueba # 3	5.76E+11	-	2.68E+10
Prueba # 4	5.52E+11	-	1.68E+10

La eficiencia de filtración del filtro de alta porosidad en la posición bajo el suelo mejoró a medida que aumentaba la carga del recubrimiento de lavado.

### Ejemplo 10

10

15

Se preparó un filtro de material en partículas catalizadas que tenía un catalizador de conversión de tres vías (TWC) en o dentro de la pared del sustrato con una carga de recubrimiento de lavado de (2 g/pulgada³) 122 g/L con configuraciones de zonificación variables. El sustrato de filtro no recubierto tenía un tamaño promedio de poros de 20 µm y un tamaño de 12x13 cm (4.66\*5"), 46.5 celdas/cm² (300/12 cpsi), volumen de 1.4 L. El recubrimiento de lavado contenía 2 g/L (60 g)/pies³) de metales del grupo del platino (PGM) y una proporción PGM de Pt/Pd/Rh de 0/57/3. La Tabla 7 proporciona un resumen del recubrimiento de lavado de los Ejemplos 10A, 10B y 10C y el filtro resultante en comparación con un filtro no recubierto. Con respecto a la porosidad, se probaron las secciones del filtro, incluyendo las porciones delantera, media y trasera. La porción media era una pequeña fracción del sustrato en general. La porosidad del filtro generalmente se obtiene a partir de un promedio de las medidas de porosidad de las porciones delantera y trasera. Con respecto a los tamaños de partícula d₅0 y d₅0 citados para el Ejemplo 10C, que tenían una distribución asimétrica del tamaño de partícula, corresponden a la suma de dos distribuciones monomodales.

Tabla 7

	Ejemplo 10A*	Ejemplo 10B*	Ejemplo 10C	Filtro sin recubrir
Carga de recubrimiento de lavado (g/pulgada³) g/L	(2) 122	(2) 122	(2) 122	-
Carácter de partículas	Distribución substancialmente simétrica de tamaño promedio único	Distribución substancialmente simétrica de tamaño promedio único	Distribución asimétrica de dos tamaños promedio	-
Partículas de recubrimiento de lavado d₅o (μm) frecuencia	2.04 94 Máx = 94	2.04 94 Máx = 94	3.19 95 Máx = 99	-
Partículas de recubrimiento de lavado d <sub>90</sub> (μm) frecuencia	5.48 45	5.48 45	16.37 48	-
Zonificación	100% de entrada 100% de salida	50% de entrada 50% de salida	100% de entrada 100% de salida	-
Porosidad Frente de porosidad completa (Aporte de porosidad de poros mayores a 30 µm)	57.0% (5.7%)	58.8% (7.4%)	59.5% (4%)	62.5% (9.7%)
Media porosidad completa (Aporte de porosidad de poros mayores a 30 μm)	56.5% (5.1%)	54.4% (5.0%)	61.2% (4.1%)	63.5% (10.1%)
Porosidad completa trasera (Aporte de porosidad de coros mayores a 30 μm)	57.5% (5.8%)	58.1% (7.2%)	60.9% (3.7%)	63.0% (10.6%)

# Ejemplo 11

20

Los filtros catalizados del Ejemplo 10 se envejecieron durante 80 horas bajo un envejecimiento exotérmico a 1000ºC. Bajo las condiciones del New European Drive Cycle (NEDC) y un motor de 1.6L con material compuesto ubicado corriente abajo del motor de inyección directa de gasolina en posición de acoplamiento cerrado, el número de material en partículas se midió utilizando el protocolo PMP (Tabla 8). También se midieron las emisiones de masa en

partículas, hidrocarburos totales (HC), monóxido de carbono (CO) y NO<sub>x</sub> (Tabla 8). El impacto de la porosidad en la contrapresión se proporciona en la FIG. 5.

Tabla 8

	Ejemplo 10A**	Ejemplo 10B**	Ejemplo 10C	Estándar Euro 6
Número de material en partículas (#/km)	3.97E+11	1.81E+11	1.73E+11	6.00E+11*
NMHC (g/km)	0.098	0.095	0.092	0.068
THC (g/km)	0.109	0.106	0.103	0.1
CO/10 (g/km)	0.0982	0.0955	0.0903	0.1
NO <sub>x</sub> (g/km)	0.106	0.102	0.093	0.060

Según lo propuesto por la Comisión Europea.

Los datos de la Tabla 8 indican que el filtro catalizado de mayor porosidad del Ejemplo 10C que tiene un recubrimiento de lavado que está recubierto al 100% en la entrada y al 100% en la salida que tiene dos tamaños de partículas promedio proporciona una menor conversión de NO<sub>x</sub>, CO y HC en una carga global constante en comparación con el Ejemplo 10A. La eficiencia de filtración también se mejora con el recubrimiento de lavado del Ejemplo 10C.

### 10 **Ejemplo 12**

15

20

Se preparó un filtro de partículas catalizadas que tenía un catalizador de conversión de tres vías (TWC) en o dentro de la pared del sustrato con una carga de recubrimiento de lavado de (2 g/pulgada³) 122 g/L con configuraciones de zonificación variables. El sustrato de filtro no recubierto tenía un tamaño promedio de poros de 20 μm y un tamaño de 12x13 cm (4.66\*5"), 46.5 celdas/cm² (300/12 cpsi), volumen de 1.4 L. El recubrimiento de lavado contenía 2 g/L (60 g/pies³) de metales del grupo del platino (PGM), y una proporción PGM de Pt/Pd/Rh de 0/57/3. La Tabla 9 proporciona un resumen del recubrimiento de lavado de los Ejemplos 12A, 12B, 12C y 12D y el filtro resultante. El filtro sin recubrimiento es el que se muestra en la Tabla 7. Con respecto a la porosidad, se probaron secciones del filtro, incluyendo las porciones delantera, media y trasera. La porción media era una pequeña fracción del sustrato total. La porosidad del filtro usualmente se obtiene a partir de un promedio de las mediciones de la porosidad de las porciones delantera y trasera. Con respecto a los tamaños de partícula d50 y d90 citados para los Ejemplos 12A, 12B, 12C y 12D, que tenían distribuciones de tamaño de partícula asimétricas, corresponden a la suma de dos distribuciones monomodales.

Tabla 9

	Ejemplo 12A	Ejemplo 12B	Ejemplo 12C	Ejemplo 12D
Carga de recubrimiento de lavado (g/pulgada <sup>3</sup> ) g/L	(2) 122	(2.5) 152.5	(2) 122	(2.5) 152.5
Carácter de partículas	Distribución asimétrica de dos tamaños promedio			
Partículas de recubrimiento de lavado d50 (μm) frecuencia	2.23	2.23	2.23	2.23
Partículas de recubrimiento de lavado d <sub>90</sub> (μm) frecuencia	6.6	6.	6.6	6.6
Zonificación	50% de entrada 50% de salida	50% de entrada 50% de salida	100% de entrada 100% de salida	100% de entrada 100% de salida

<sup>(\*\*)</sup> No de acuerdo con la invención.

Porosidad Frente de porosidad completa (Aporte de porosidad de poros mayores a 30 μm)	61.2% (5.3%)	62.4% (4.8%)	60.4% (5.5%)	60.0% (3.7%)
Media porosidad completa (Aporte de porosidad de poros mayores a 30 μm)	56.4% (2.7%)	61.9% (3.1%)	60.1% (5.4%)	60.1% (3.2%)
Porosidad completa trasera (Aporte de porosidad de poros mayores a 30 μm)	61.7% (6.0%)	62.4% (4.8%)	61.7% (5.9%)	59.9% (4.0%)

### Ejemplo 13

Los filtros catalizados del Ejemplo 12 se envejecen durante 80 horas bajo un envejecimiento exotérmico a 1000ºC. Bajo las condiciones del New European Drive Cycle (NEDC) y un motor de 1.6L con material compuesto ubicado corriente abajo del motor de inyección directa de gasolina en posición de acoplamiento cerrado, el número de material en partículas se mide utilizando el protocolo PMP. También se miden las emisiones de masa en partículas, hidrocarburos totales (HC), monóxido de carbono (CO) y NO<sub>x</sub>.

#### Ejemplo 14 de referencia

Se prepara un filtro de partículas que tiene un material catalítico utilizando dos capas: una primera capa de entrada y una segunda capa de entrada. El compuesto de catalizador de conversión de tres vías (TWC) contiene paladio de manera que una zona corriente arriba tiene más paladio que una zona corriente abajo. Los recubrimientos se preparan de la siguiente manera:

Primer recubrimiento de entrada

Los componentes presentes en el primer recubrimiento de entrada son un compuesto de ceria-zirconia con 45% de ceria en peso y paladio. La primera capa de entrada se proporciona a lo largo de toda la longitud del filtro. Después del recubrimiento, el filtro y la primera capa de entrada se secan y luego se calcinan a una temperatura de 550°C durante aproximadamente 1 hora.

Segundo recubrimiento de entrada

El segundo recubrimiento de entrada comprende paladio, que se aplica como una inmersión o como una pasta de recubrimiento de lavado a lo largo de una longitud del filtro que comienza desde el extremo corriente arriba para formar una zona corriente arriba. Después de la aplicación, el filtro más el primer recubrimiento de entrada y el segundo recubrimiento de entrada se secan y luego se calcinan a una temperatura de 550°C durante aproximadamente 1 hora.

### Ejemplo 15 de referencia

20

35

Se prepara un filtro de partículas que tiene un material catalítico usando dos recubrimientos: un recubrimiento de entrada y un recubrimiento de salida. El compuesto de catalizador de conversión de tres vías (TWC) contiene paladio y rodio. Los recubrimientos se preparan de la siguiente manera:

Recubrimiento de entrada

El componente presente en el primer recubrimiento de entrada es paladio, y este recubrimiento está libre de ceria.

30 Después del recubrimiento, el filtro más el recubrimiento de entrada se secan y luego se calcinan a una temperatura de 550°C durante aproximadamente 1 hora.

Recubrimiento de salida

El recubrimiento de salida comprende rodio y un compuesto de ceria-zirconia con un 45% de ceria en peso. Después de la aplicación, el filtro más el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida se secan y luego se calcinan a una temperatura de 550°C durante aproximadamente 1 hora.

### Ejemplo 16 de referencia

Se prepara un filtro de partículas que tiene un material catalítico utilizando dos recubrimientos: un recubrimiento de entrada y un recubrimiento de salida. El compuesto de catalizador de conversión de tres vías (TWC) contiene platino y rodio. Los recubrimientos se preparan de la siguiente manera:

#### Recubrimiento de entrada

5 Los componentes presentes en el primer recubrimiento de entrada son platino y bario como material de atrapamiento de NO<sub>x</sub>. Después del recubrimiento, el filtro más la capa de entrada se secan y luego se calcinan a una temperatura de 550°C durante aproximadamente 1 hora.

#### Recubrimiento de salida

El recubrimiento de salida comprende rodio y un compuesto de ceria-zirconia con un 45% de ceria en peso.

Después de la aplicación, el filtro más el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida se secan y luego se calcinan a una temperatura de 550°C durante aproximadamente 1 hora.

#### Ejemplo 17 de referencia

Se prepara un filtro de partículas que tiene un material catalítico usando dos recubrimientos: un recubrimiento de entrada y un recubrimiento de salida. El compuesto de catalizador de conversión de tres vías (TWC) contiene platino y paladio. Los recubrimientos se preparan de la siguiente manera:

#### Recubrimiento de entrada

El componente presente en el primer recubrimiento de entrada es paladio, y este recubrimiento es libre de ceria. Después del recubrimiento, el filtro más el recubrimiento de entrada se secan y luego se calcinan a una temperatura de 550°C durante aproximadamente 1 hora.

#### 20 Recubrimiento de salida

15

30

35

El recubrimiento de salida comprende platino, un compuesto de ceria-zirconia con 45% de ceria en peso, y una zeolita que es un material que atrapa hidrocarburos. Después de la aplicación, el filtro más el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida se secan y luego se calcinan a una temperatura de 550°C durante aproximadamente 1 hora.

### 25 Ejemplo 18 de referencia

Se prepara un filtro de partículas que tiene un material catalítico usando un recubrimiento de entrada. El recubrimiento de entrada tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal, de modo que un primer tamaño de partícula promedio es 30  $\mu$ m o menos y un segundo tamaño de partícula es de más de 30  $\mu$ m. El filtro de partículas tiene una distribución de tamaño de poro bimodal, de modo que el primer tamaño de poro promedio es 30  $\mu$ m o menos y un segundo tamaño de poro es más de 30  $\mu$ m.

## Ejemplo de referencia 19

Se prepara un filtro de partículas que tiene un material catalítico usando dos recubrimientos de entrada. El primer recubrimiento de entrada tiene una primera distribución de tamaño de partícula monomodal, con un tamaño de partícula promedio de 30  $\mu$ m o menos, que se recubre a lo largo del 50% de la entrada desde el extremo corriente arriba. El segundo recubrimiento de entrada tiene una segunda distribución de tamaño de partícula monomodal, con un tamaño de partícula promedio de más de 30  $\mu$ m, que está recubierto en toda la longitud del filtro. El filtro de partículas tiene una distribución de tamaño de poro bimodal, de modo que el primer tamaño de poro promedio es 30  $\mu$ m o menos y un segundo tamaño de poro es de más de 30  $\mu$ m o más.

## Ejemplo 20 de referencia

40 Un filtro de partículas del Ejemplo 5 se preparó adicionalmente con un segundo recubrimiento de entrada que tiene una tercera distribución de tamaño de partícula monomodal, con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 15 μm, que se recubre a lo largo del 50% de la entrada desde el extremo corriente arriba.

### Ejemplo 21 comparativo

Se prepara un filtro de partículas que tiene un material catalítico usando dos recubrimientos: un recubrimiento de entrada y un recubrimiento de salida. Un material catalítico de conversión de tres vías (TWC) se forma a partir de un recubrimiento de lavado de paladio, rodio, alúmina y ceria-zirconia que tiene una distribución de tamaño de partícula monomodal con un tamaño de partícula promedio de 3.5 µm. Los recubrimientos se preparan de la siguiente manera:

### Recubrimiento de entrada

El lado de entrada del filtro está recubierto con el recubrimiento de lavado de material catalítico TWC en una carga de 30.5 g/L (0.5 g/pulgada³). Después del recubrimiento, el filtro más el recubrimiento de entrada se secan y luego se calcinan a una temperatura de 550°C durante aproximadamente 1 hora.

#### Recubrimiento de salida

5 El lado de salida del filtro está recubierto con el mismo recubrimiento de lavado y carga que el lado de entrada. Después de la aplicación, el filtro más el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida se secan y luego se calcinan a una temperatura de 550°C durante aproximadamente 1 hora.

## Ejemplo 22 comparativo

Se prepara un filtro de partículas que tiene un material catalítico usando un recubrimiento de entrada. El material compuesto de catalizador de conversión de tres vías (TWC) se forma a partir de un recubrimiento lavado de paladio, rodio, alúmina y ceria-zirconia que tiene una distribución de tamaño de partícula monomodal con un tamaño de partícula promedio de 3.5 µm. El recubrimiento de entrada se prepara de la siguiente manera:

#### Recubrimiento de entrada

El lado de entrada del filtro está recubierto con la capa de lavado TWC a una carga de 61 g/L (1.0 g/pulgada³).

15 Después del recubrimiento, el filtro más el recubrimiento de entrada se secan y luego se calcinan a una temperatura de 550°C durante aproximadamente 1 hora.

#### Ejemplo 23 de referencia

20

35

Se prepara un filtro de partículas que tiene un material catalítico de conversión de tres vías (TWC) que usa un recubrimiento de entrada. El recubrimiento de entrada se forma a partir de un recubrimiento de lavado en una cantidad en el intervalo de 30.5 a 244 g/L (0.5 a 4.0 g/pulgada³), donde el recubrimiento de lavado comprende paladio, rodio y ceria-zirconia. Este recubrimiento de lavado está sustancialmente libre de alúmina, de modo que solo hay hasta 5% de alúmina en peso de la carga total de material catalítico.

#### Ejemplo 24 de referencia

Se prepara un filtro de partículas que tiene un material catalítico de conversión de tres vías (TWC) que usa dos recubrimientos de entrada. El primer recubrimiento de entrada se forma a partir de un recubrimiento de lavado en una cantidad en el intervalo de 15 a 122 g/L (0.25 a 2.0 g/pulgada³), donde el recubrimiento de lavado comprende paladio y una ceria-zirconia. El segundo recubrimiento de entrada se forma a partir de un recubrimiento de lavado en una cantidad en el intervalo de 15 a 122 g/L (0.25 a 2.0 g/pulgada³), donde el recubrimiento de lavado comprende rodio y una ceria-zirconia que es ya sea igual o diferente de la ceria-zirconia del primer recubrimiento de entrada.

30 Ambos recubrimientos de lavado están sustancialmente libres de alúmina, de manera que hay hasta solo 5% de alúmina en peso de la carga total de material catalítico.

La referencia a través de esta especificación a "una realización", "ciertas realizaciones", "una o más realizaciones" o "una realización" indican que un rasgo, estructura, material o característica particular descrita en relación con la realización se incluye en al menos una realización de la invención. Por lo tanto, las apariciones de frases como "en una o más realizaciones", "en ciertas realizaciones", "en una realización" o "en una realización" en varios lugares a lo largo de esta especificación no se refieren necesariamente a la misma realización de la invención. Además, los rasgos, estructuras, materiales o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones.

### REIVINDICACIONES

1. Un sistema de tratamiento de emisiones corriente abajo de un motor de inyección directa de gasolina para el tratamiento de una corriente de escape que comprende hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y material en partículas, donde el sistema de tratamiento de emisiones comprende un filtro de material en partículas catalizado que comprende:

5

15

- un material catalítico de conversión de tres vías (TWC) que está recubierto sobre o dentro de un filtro de material en partículas de flujo de pared que tiene una porosidad no recubierta de al menos 55%;
- en el que el filtro de material en partículas catalizado tiene una porosidad recubierta que está dentro del 7% de la porosidad no recubierta del filtro de material en partículas,
- 10 caracterizado porque el filtro de material en partículas tiene una distribución de tamaño de poro con dos picos distintos que tienen un primer tamaño de poro promedio en el intervalo de 10-30 μm y un segundo tamaño de poro promedio en el intervalo de 31-100 μm, y
  - el material catalítico TWC comprende una distribución de tamaño de partícula con dos picos distintos, de manera que un primer conjunto de partículas tiene un primer tamaño de partícula  $d_{90}$  en el intervalo de 1 a 7.5  $\mu$ m y un segundo conjunto de partículas tiene un segundo tamaño de partícula  $d_{90}$  en el intervalo de 7.6  $\mu$ m a 100  $\mu$ m.
  - 2. El sistema de tratamiento de emisiones de la reivindicación 1, en el que la porosidad no recubierta y la porosidad recubierta están en el intervalo de 55 a 70%.
  - 3. El sistema de tratamiento de emisiones de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material catalítico TWC comprende el segundo conjunto de partículas en una cantidad en el intervalo de 10-50% en peso.
- 4. El sistema de tratamiento de emisiones de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material catalítico TWC se forma a partir de una única composición de recubrimiento de lavado y una primera capa única de recubrimiento de lavado está presente en el lado de entrada a lo largo del 100% de la longitud axial del filtro de material en partículas y una segunda capa única de recubrimiento de lavado está presente en el lado de salida a lo largo del 100% de la longitud axial del filtro de material en partículas.
- 5. El sistema de tratamiento de emisiones de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material catalítico TWC se forma a partir de una única composición de recubrimiento de lavado y una primera capa única de recubrimiento de lavado está presente en el lado de entrada a lo largo del 50 al 75% de la longitud axial del filtro de material en partículas desde el extremo corriente arriba y una segunda capa única de recubrimiento de lavado está presente en el lado de salida a lo largo del 50 al 75% de la longitud axial del filtro de material en partículas del extremo corriente abajo.





